

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 022 113**  
**A1**

(12)

# DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 80870001.7

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 25 D 1/14

(22) Date de dépôt: 08.01.80

(30) Priorité: 10.01.79 BE 192816  
28.12.79 BE 198797

(43) Date de publication de la demande:  
07.01.81 Bulletin 81.1

(84) Etats Contractants Désignés:  
DE FR GB IT LU

(71) Demandeur: Vander Poorten, Henri, Dr.  
rue Vandervelde 277  
B-7000 Mons (Cuesmes)(BE)

(71) Demandeur: L'Institut National Interuniversitaire des  
Silicates Solis et Matériaux ASBL en abrégé INISMA  
représenté par M. R. Richez avenue du Gouverneur  
Corney 4  
B-7000 Mons(BE)

(72) Inventeur: VanderPoorten, Henri, Dr.  
rue Vandervelde 277  
B-7000 Mons (Cuesmes)(BE)

(74) Mandataire: Kellens, Georges E.  
c/o BUGNION S.A. rue de Namur 43 -Bte 3  
B-1000 Bruxelles(BE)

(54) Procédé et appareillage pour l'électroformage d'objets à partir d'un bain contenant des particules en suspension et produits obtenus par ce procédé.

(57) Procédé électrophorétique de mise en forme d'objets ainsi que de matériaux semi-finis susceptibles d'utilisation ultérieure permettant à la fois le coulage, le moulage, le profilage, l'usinage et le traitement de surface à partir de matières premières sous forme de suspensions chargées et donnant lieu à des électrodépôts conducteurs par réaction d'électrode rigoureusement contrôlée.

Dans la cuve d'électroformage (24) contenant le suspensioïde sont placés le moule central (21), la contre-électrode (25) et un écran isolant (26) réglable verticalement et agissant sur la distribution des lignes de courant sur le moule.

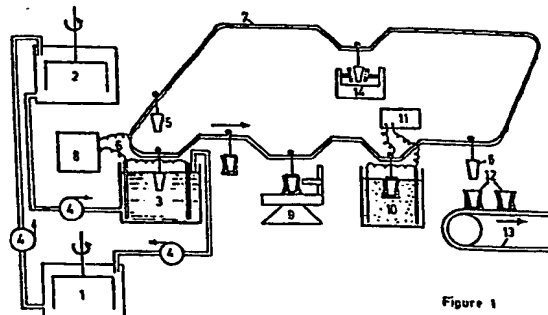


Figure 1

EP 0 022 113 A1

BREVETS

MARQUES

MODELES

0022113

BUGNION®

OCTROOIEN

MERKEN

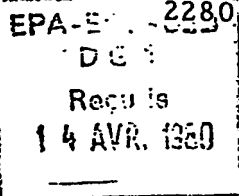
MODELLEN

S.A. BUGNION N.V.  
Rue de Namur 43 - b. 3  
1000 Bruxelles/Brussel  
Tel. 02/511.63.78 - Telex 22497

Office Européen des Brevets  
Département à La Haye  
- Section des dépôts -  
P.B. 5818, Patentlaan 2

2280 HV RIJSWIJK (ZH) - Nederland

r.c.B./h.r.B. 349904 - TVA/BTW 406 202 544  
B.B.L. 310-0404682-84 - S.G.B. 210-0450664-54  
C.C.P. 000-0017747-93



N/REF. V32.12EUR.1/1a

V/REF.

DATE  
DATUM: 7 mars 1980

RECTIFICATIONS au texte déposé à l'appui de la demande de brevet européen n° 80870001.7 du 8 janvier 1980 aux noms de Henri Vander Poorten et l'Institut National Interuniversitaire des Silicates Sols et Matériaux ASBL, en abrégé INISMa

Dans le nouveau texte déposé, suite à votre lettre du 20/02/80 concernant des irrégularités quant à la forme des pièces déposées, ces rectifications ci-après ont déjà été apportées

#### Texte d'origine

page 4 - ligne 31  
remplacer "sondage" pour  
"soudage", et la phrase  
devient :

page 6 - ligne 23  
remplacer "électrotechnique"  
par "électrochimique", et la  
phrase devient :

page 6 - lignes 24 et 26  
remplacer "échangeurs" par  
"échangeuses" et la phrase  
devient :

page 14 - ligne 25  
remplacer "pour" par "par"  
et la phrase devient :

#### Texte retapé

page 6 - ligne 21

... ainsi que le soudage des  
deux parties ...

page 10 - lignes 16 et 17

... façonnage électrochimique en  
utilisant ...

page 10 - lignes 18 et 20

... membranes échangeuses d'ions ...

page 28 - ligne 1

.. par accumulation ultérieure ...

.../...



SUITE à notre note du 7 mars 1980

Texte d'origine

page 19 - ligne 16  
remplacer "délibérer" par  
"délivrer" et la phrase  
devient :

page 20 - ligne 33  
remplacer "est" par "soit"  
et la phrase devient :

page 22 - ligne 2  
remplacer "connu" par  
"comme" et la phrase devient :

page 25 - ligne 13  
remplacer "de" par "à" et  
la phrase devient :

page 28 - ligne 28  
remplacer "constitués" par  
"constituées" et la phrase  
devient :...

page 30 - ligne 6  
ajouter le signe "<" devant  
50  $\mu$ , et la phrase devient :

Texte retapé

page 37 - ligne 8

... peut délivrer un ruban ...

page 40 - ligne 1

... de travail soit équipé de ...

page 42 - ligne 4

... multicouche comme dans ...

page 48 - ligne 10

... de chlore à l'anode 141 ...

page 54 - ligne 19

... électrodes constituées des ...

page 57 - ligne 7

sable (granulométrie < 50  $\mu$ ) : 28 %.

Nous vous remercions de bien vouloir tenir compte de ces 10 corrections ci-dessus lors de la collation des deux textes.

Georges E. KELLENS  
c/o BUGNION S.A.

TITRE MODIFIÉ  
voir page de garde

1.

Procédé électrochimique de mise en forme d'objets  
ainsi que de matériaux semi-finis à partir de ma-  
tières en suspension.

La présente invention est relative à un  
procédé électrochimique permettant à la fois le  
coulage, le moulage, le profilage, l'usinage et le  
traitement de surface de pièces à partir de matiè-  
5 res premières sous forme de suspensions chargées et  
donnant lieu à des électro-dépôts conducteurs par  
réaction d'électrode rigoureusement contrôlée.

Ces termes sont à comprendre dans le sens  
suivant ;

- 10 par procédé électrochimique, on entend une méthode  
utilisant le courant électrique appliqué par l'in-  
termédiaire d'électrodes (amenées de courant) à un  
milieu conducteur ionique appelé électrolyte,  
par coulage, un procédé de façonnage d'une pièce à  
15 partir d'un milieu liquide,  
par moulage, la mise à forme d'une pièce à l'aide  
d'un moule,  
par profilage, la réalisation d'un contour exté-  
rieur imposé pour la pièce fabriquée,  
20 par usinage, une modification du relief extérieur  
des pièces par l'action d'un outil quelconque em-  
ployé après le coulage et le profilage électrochi-  
miques;

## 2.

par traitement de surface, une modification des propriétés de surface d'une pièce à des fins de protection, de décoration, de changement de l'aspect extérieur, de brillance, de la dureté superficielle;

5 par suspensoides, les dispersions de matières solides divisées dans un milieu liquide servant de support; la dimension des particules solides maintenues en suspension peut varier de 0,001 microns à 150 microns de diamètre moyen pour des particules

10 de forme pseudo-sphérique; pour des fibres, ces dimensions concernent l'épaisseur, la longueur pouvant atteindre le millimètre;

par chargés, il s'agit des charges communiquées volontairement aux suspensoides par l'intermédiaire

15 d'adsorption d'ions;

par électro-dépôts conducteurs, dépôts formés par l'électrolyse sur la surface d'une électrode qui garde une conductibilité électrique suffisante pour que son épaissement puisse être constamment as-

20 suré sans exiger des champs électriques anormalement élevés;

par réaction d'électrode, une réaction conduisant au contact avec l'électrode (en général conducteur électronique) à une transformation du milieu électro-

25 lytique par transfert de charge à travers la

## 3.

jonction entre électrode et l'électrolyte. Cette réaction ne comprend ni la migration ionique dans l'électrolyte liquide ni l'électrophorèse dans le cas de milieux électrolytiques hétérogènes comme les suspensoïdes. Ces deux derniers phénomènes ne concernent à strictement parler que le déplacement des ions ou des suspensoïdes chargés sous l'effet du champ électrique, par rigoureusement contrôlé, on entend que la réaction d'électrode est rigoureusement contrôlée par l'application d'un potentiel à l'interface entre l'électrode et le milieu électrolytique, cette tension étant maintenue constante par un circuit potentiostatique. En courant continu, la mise au point de ce contrôle exige une mesure du potentiel de l'électrode de travail vis-à-vis d'une électrode de référence et non de l'autre électrode de l'ensemble de la cellule appelée la contre-électrode de la cellule électrochimique.

La présente invention concerne donc essentiellement une technique, c'est-à-dire un procédé nouveau de mise en forme d'objets dont on précisera la nature ultérieurement ainsi que la préparation de matériaux semi-finis susceptibles d'utilisation ultérieure dans certaines fabrications que l'on pré-

## 4.

cisera également ultérieurement à partir de matières premières pures ou en mélange sous forme de fines particules électriquement chargées en suspension dans un solvant ionisant, l'agglomération de ces matières premières en poudre va se faire par un

5 procédé électrochimique utilisant une surface métallique ou métallisée comme support d'agglomération; on obtient le réglage des épaisseurs des objets ou produits grâce aux propriétés conductrices des matières agglomérées tandis que leur forme résulte d'une combinaison du profil préétabli des

10 surfaces métalliques collectrices faisant office de moule et d'une programmation de l'alimentation électrique et du mouvement relatif de ces surfaces par rapport aux champs électriques imposés.

15 Cette technique proposée est bien adaptée à la préparation de produits et de pièces pouvant être soumises ultérieurement directement au séchage accéléré, c'est-à-dire élimination du solvant et à des traitements thermiques, c'est-à-dire la cuisson

20 avec ou sans fusions. Les applications les plus directes vont donc intéresser l'industrie des produits céramiques, des produits réfractaires, des produits vitreux et des produits métallurgiques.

On réalise toutefois, dans l'état connu de

25 la technique que l'on utilise depuis longtemps, le

## 5.

phénomène "d'électrophorèse" qui est le déplacement de particules constituées de suspensoides d'émulsions ou de solutions colloïdales sous l'effet d'un champ électrique continu, pour déposer des couches de peinture ou de caoutchouc sur des supports métalliques. On applique ces méthodes de traitement de surface en vue de la protection de ces supports métalliques contre la corrosion. Il ne s'agit toutefois que de couches minces de produits organiques non conducteurs. Ce même procédé, mieux connu sous le nom général "d'electrophoretic coating" a aussi été appliqué pour déposer de fines couches d'émaux sur des fils ou des plaques métalliques subissant ultérieurement un recuit pour réaliser l'isolation électrique des métaux en vue d'usage en électrotechnique. Il existe également des procédés qui exploitent "l'électrophorèse" dans des suspensions d'argile et de sable pour obtenir un ruban de pâte ferme, considéré comme un produit semi-fini pouvant subir ultérieurement une découpe et utilisé dans la fabrication de produits céramiques plats (carreaux, dalles) ou de produits légèrement creux par emboutissage.

Enfin, un procédé utilise "l'électrophorèse" pour le formage de pièces plus complexes, et/ou consiste à amener une suspension d'argile dans un



## 6.

espace défini entre deux surfaces métalliques re-  
produisant en creux et en relief la forme des piè-  
ces à fabriquer. Une contre-électrode nécessaire  
à l'électrophorèse est introduite dans un premier  
5 temps entre les deux parties métalliques; puis,  
après la formation des dépôts électrophorétiques  
elle est éliminée et la pièce est ensuite formée  
par la compression des dits dépôts. Enfin, il est  
nécessaire d'écarter à nouveau les supports métal-  
10 liques pour dégager la pièce formée.

Ces premiers procédés "d'electrophoretic  
coating" décrits, donnant des dépôts non (ou peu)  
conducteurs, ne permettent pas un épaissement  
suffisant des dépôts nécessaire au façonnage des  
15 pièces. La technique d'émaillage par "l'électro-  
phorèse" est uniquement conçue pour des dépôts min-  
ces et adhérents au métal. Quant à la technique de  
formage par "électrophorèse" citée en dernier, elle  
présente plusieurs inconvénients. On peut citer  
20 notamment la nécessité d'utiliser une double élec-  
trode et un double dépôt, ainsi que le soudage des  
deux parties du dépôt pour réaliser une pièce.

Cette technique empêche dès lors tout accès pendant  
et même après l'opération de formage à l'une des  
25 faces de la pièce rendant impossible son traitement  
de finition, usinage éventuel, émaillage, colora-

## 7.

tion, etc... à l'état cru. De plus, la nécessité d'intercaler une contre-électrode (souvent génératrice de bulles de gaz) entre les deux électrodes de dépôt ainsi que l'amenée de suspension d'argile  
5 soulèvent des difficultés techniques empêchant la réalisation de pièces de forme un peu complexe. Ainsi le procédé ne permet pas la fabrication directe de pièces creuses. Enfin, les procédés connus exploitent plus spécialement le phénomène d'électrophorèse qui ne concerne que le déplacement  
10 des particules chargées sous l'effet du champ électrique. Or, pour la fabrication de pièces en matières très diversifiées et présentant des textures différentes (matériaux compacts, poreux, à structure ordonnée ou désordonnée) il est indispensable d'  
15 exploiter "la réaction d'électrode" en plus de l'électrophorèse.

La présente invention permet d'éviter ces inconvénients tout en réalisant la diversité des  
20 formes et des qualités des objets souhaités. Comme technique de coulage connu en moule de plâtre, on peut citer l'industrie céramique qui exploite la filière "barbotine" pour la fabrication, par exemple de la céramique sanitaire et vaisselle. La  
25 technique de coulage classique consiste à verser cette barbotine dans un moule en plâtre, ce dernier

8.

absorbant l'eau de la barbotine et il en résulte, à la surface intérieure, un dépôt qui épouse la forme du moule. Lorsque cette couche a atteint l'épaisseur voulue, on laisse s'écouler la barbotine en excès, en séchant la couche de pâte prend du re-  
5 trait et le démoulage s'opère aisément.

Cette technique très utilisée présente cependant plusieurs inconvénients, le temps de prise est souvent assez long (plusieurs dizaines de minutes); le procédé est discontinu; la barbotine doit  
10 être extrêmement bien stabilisée car elle reste au repos dans le moule durant le coulage; les moules en plâtre s'usent et se colmatent, or cette usure est néfaste à la qualité de la barbotine car le sulfate de calcium, à effet flocculant, se concentre  
15 dans les "retours" provenant du vidage et qui sont recyclés; le colmatage de ces moules dont le fonctionnement est justement basé sur leur porosité exige un renouvellement plus ou moins fréquent, l'entretien de ces moules poreux n'étant pas aisé.

20 Malgré le prix de revient très avantageux du plâtre, la nécessité de disposer d'un procédé de coulage au moyen d'un moule beaucoup plus durable et surtout plus facile d'entretien et de réparation et permettant une diversification plus grande  
25 de la fabrication se pose dans l'industrie cérami-

9.

que. La présente invention répond à cette nécessité; en outre, elle est relative à des mises en oeuvre de la technique des électro-dépôts de matières céramisables, vitrifiables, fritttables ou polymérisables sur des supports ou moules métalliques, ainsi qu'à l'utilisation d'échangeurs d'ions comme surface de coulage électrochimique et notamment à son application particulière à la fabrication de verre plat.

10            Afin de mieux comprendre la présente invention et d'en faire ressortir ses avantages et caractéristiques ainsi que les différents domaines d'application possible, on la décrit maintenant par rapport à un dessin annexé qui représente de manière exemplative et non limitative, à la fig.1, un schéma général d'une chaîne de fabrication par coulage électro-chimique selon un procédé conforme à l'invention et utilisant à titre exemplatif, des moules intérieurs, appelés mandrins;

15            à la fig.2, un schéma d'un poste d'électro-façonnage de pièces avec un moule intérieur, appelé mandrin, et 2a le principe du profilage;

20            aux fig. 3 et 3a, un schéma du procédé de formage conforme à l'invention, mis en oeuvre avec un moule extérieur à la pièce.

25

10.

à la figure 4, un schéma de principe d'un dispositif réalisé par l'association en série de trois cylindres tournants recouverts d'une électrode métallique,

5      à la figure 5, un schéma de principe de la mise en oeuvre de l'invention en vue de la fabrication d'objets en céramique à faible relief,

à la figure 6, un schéma d'une installation de production continue d'électro-déposition,

10      aux figures 7, 7a, 7b, un schéma de principe d'une variante de technique dans la fabrication par électro-dépôt de pièces aux formes compliquées, irréalisables au moyen de moules intérieurs,

15      à la figure 8, un schéma de principe de la mise en oeuvre de la technique de façonnage électrochimique en utilisant des électrodes à membranes échangeuses d'ions,

20      à la figure 9, un schéma de la mise en oeuvre de membranes échangeuses d'ions dans le cas d'objets creux,

à la figure 10, un schéma de principe d'utilisation de l'invention à la fabrication du verre plat.

25      En se référant à la figure 1, on a représenté des moules intérieurs 5 dont la forme est dif-

11.

férente des uns aux autres si l'on désire diversifier la fabrication; ces moules 5 circulent sur un convoyeur sans fin 7 assurant le contact électrique au moment opportun ainsi que le mouvement vertical adéquat des moules 5. Une cuve 1 de préparation du suspensoïde pouvant être également de la barbotine 5 céramique comprenant l'alimentation en matières premières préalablement calibrées et tamisées, en solvant, par exemple de l'eau, en divers additifs que l'on précisera ultérieurement et recevant la barbotine de retour venant de la cuve de travail 10 3, sert à alimenter la cuve de stockage 2. Une agitation lente de la barbotine dans cette cuve 1 élimine les bulles gazeuses éventuelles de la masse et l'homogénéise. La suspension est ensuite envoyée dans la cuve d'électro-façonnage où une circulation constante est assurée par des pompes 4. 15

Le niveau de la cuve de travail 3 est maintenu calme et le plus constant possible. Les moules métalliques ou métallisés 5 dont la nature sera précisée ultérieurement sont immergés, leur mouvement étant rigoureusement programmé notamment vis-à-vis du niveau du bain et vis-à-vis du champ électrique appliqué à la barbotine par l'intermédiaire d'une contre-électrode 6 et réglable par la 20

## 12.

commande 8. Cette commande 8 règle aussi toutes les vitesses des divers mouvements des moules 5. Les pièces façonnées toujours fixées sur les moules 5 peuvent passer par un poste 9 de finition ou d'usinage (égalisation des bords, gravures, entailles, etc...) puis par la cuve d'émaillage 10. Cet émaillage s'effectue par une électrolyse sur la pièce crue complètement immergée dans une barbotine d'émail soumise à une électrolyse très brève (quelques secondes) contrôlée par le poste de commande d'émaillage 11. Dans le cas où l'on souhaite émailler complètement la pièce (côtés intérieur et extérieur) il est possible de faire précéder la cuve de façonnage 3 d'une cuve de pré-émaillage (non représenté) par électrolyse. Ce pré-émaillage dépose une couche mince d'émail sur le moule 5; les conditions de ce dépôt sont réglées de manière à éviter, lors du démoulage, toute adhérence de cette couche d'émail au moule métallique et à favoriser, par contre, l'adhérence de cette couche d'émail à la pièce formée ensuite. Cette première couche d'émail extrêmement fine n'empêche aucunement l'électro-façonnage ultérieur. Après émaillage de la face extérieure de la pièce, on procède au démoulage des pièces que l'on décrira ultérieurement, référence 12. Les pièces démoulées sont déposées sur une

13.

bande transporteuse 13, qui les amène vers le sé-  
choir. Par 14, on a représenté le poste de nettoya-  
ge des moules dont la surface est rafraîchie pour  
un coulage ultérieur.

5           En se référant à la figure 2, où l'on a  
schématisé un poste d'électro-façonnage de pièces  
avec moule intérieur, ainsi que les divers stades  
d'un profilage par extraction programmée des moules  
hors du bain d'électrolyse. Le modèle du moule 21  
10 pris à titre d'exemple correspond à la fabrication  
d'un vase ou d'un coquetier. La forme du moule est  
la plus simple possible de façon à en faciliter l'  
usinage et à prévoir un démoulage aisé. Ce moule  
est connecté à l'un des pôles de la source de ten-  
15 sion continue (ou alternative) et est monté sur une  
tige métallique; celle-ci est connectée au boîtier  
mécanique 22 assurant les mouvements de déplacement  
vertical et de rotation du moule 21. Une boîte de  
commande électronique 23 est branchée sur le boîtier  
20 mécanique 22 et sur la cuve d'électro-dépôt 24.

Cette commande électronique 23 comprend le  
réglage de la vitesse de dépôt du coulage électro-  
chimique E, la programmation de la vitesse d'extrac-  
tion du moule P permettant le profilage de la face  
25 extérieure de la pièce, le poste de finition et d'



14.

usinage F comprend entre autres le réglage de la vitesse de rotation du moule muni de sa pièce électro-formée, (ce dispositif permettant d'usiner la pièce exactement comme si elle était fixée sur le mandrin d'un tour), ainsi que la commande du dispositif de démoulage (voir plus loin).

La cuve d'électro-façonnage 24 comprend la barbotine (ou le suspensoïde), la contre-électrode 25 appliquant le champ électrique au moule central, un écran isolant 26 dont la position peut être réglée verticalement et agit sur la distribution des lignes de courant sur le moule et donc aussi sur la répartition de l'épaisseur de la pièce électro-formée sur le moule 21. Un support mobile 27 isolant sert à sortir du bain les pièces de poids trop important pour lesquelles l'adhérence au moule serait insuffisante pour retirer la pièce du bain.

Le principe du profilage par extraction programmée du moule hors du bain est représenté à la figure 2a, en référence 28. On y a reproduit en effet les étapes successives du formage d'une pièce depuis l'immersion complète du moule (a), jusqu'à son extraction totale (e) après l'obtention du profil extérieur définitif.

15.

On commence par réaliser un dépôt d'épais-  
seur uniforme dans la position immersion complète  
(a); on amène ensuite rapidement le moule en posi-  
tion (b), l'électrolyse ne se poursuivant que sur  
5 la partie immergée du moule. Jusqu'en (d) on tire  
le moule vers le haut avec une vitesse constante  
préréglée de manière à assurer le profil désiré.  
En (d) on stabilise le moule tout en poursuivant l'  
électrolyse; on obtient ainsi l'épaississement du  
10 pied de la pièce. On obtient finalement le profil  
extérieur (e) dont on peut voir qu'il n'épouse pas  
le profil initial du moule.

Il est aisé de comprendre, que par la com-  
binaison de la programmation de la traction, de la  
15 programmation du courant d'électrolyse, de la pro-  
grammation de la distribution du champ électrique  
(par l'action d'écran ou du déplacement latéral et  
vertical de la contre-électrode) il est possible d'  
obtenir les profils extérieurs les plus variés.

20 Des programmes d'ordinateur ont été mis  
au point pour :

Primo : calculer la forme optimale du moule inté-  
rieur compte tenu des contingences imposées  
par le démoulage, par un usinage facile du  
25 moule et par le profil extérieur à réaliser;

16.

dans une technique de ce genre, l'épaisseur de la pièce va nécessairement en croissant depuis le haut jusqu'au bas de la pièce.

5           Secundo : calculer la programmation de la vitesse de traction à exercer sur le moule pour l'obtention d'un profil donné.

10           Tertio : calculer les effets de la combinaison du programme de vitesse d'extraction du moule et du programme d'électrolyse (une vitesse constante d'épaississement pour une densité de courant donnée est obtenue en moyenne pour des épaisseurs allant de 1mm à 15mm.

15           Quarto : calculer les effets de la combinaison du programme de vitesse d'extraction du moule, du programme d'électrolyse et de la distribution du champ électrique sur la surface du moule.

20           En se référant à la figure 3, on a représenté schématiquement le principe du nouveau procédé de formage mis en oeuvre avec un moule extérieur à la pièce. On obtient dans ce cas, la meilleure surface possible, côté extérieur de la pièce, les surfaces ainsi obtenues étant d'un fini bien supérieur à celui réalisé avec les procédés classiques

25           de coulage en moule de plâtre. Pour des pièces creuses de forme simple, on peut travailler avec un mou-

17.

le métallique 31 (ou métallisé intérieurement) en deux parties emboîtées d'une manière étanche vis-à-vis de la suspension 33, dans ce cas le bain est confiné à l'intérieur du moule. Une contre-électro-

5 de centrale 32 assure l'application du champ électrique pendant l'électrolyse (alimentation en 34) au cours de laquelle les deux parties du moule restent emboîtées. Après dépôt d'épaisseur uniforme, on procède au vidage du moule et à la libération de

10 la pièce par écartement des deux parties du moule. Pour des pièces creuses de forme plus complexe, on peut faire l'électro-dépôt sur les deux parties du moule métallique 35 (ou métallisé intérieurement) séparément. S'il s'agit de deux demi-moules complè-

15 tement métalliques, il y a lieu d'isoler électriquement la surface extérieure comme indiqué en pointillé à la figure 3a. Ces moules sont en effet immergés presque complètement dans la barbotine 36 durant l'électro-formage. Celui-ci est assuré par une con-

20 tre-électrode centrale 37 dont le profil exact est à concevoir de façon à obtenir un dépôt régulier sur toute la surface intérieure des deux parties du moule et par l'alimentation électrique 38. Après électrolyse, on retire la contre-électrode et on

25 rapproche dans le bain les deux parties du moule. La soudure interne des deux pièces est obtenue par

18.

un serrage convenable des deux parties du moule en position immergée ce qui garantit un excellent collage des deux parties de la pièce à couler. On retire l'ensemble du bain, on vide le moule de sa barbotine et on ouvre le moule dès que la résistance en cru de la pièce coulée est jugée suffisante.

On décrit maintenant, à titre exemplatif, les caractéristiques essentielles du procédé selon l'invention. Au point de vue de la nature du milieu on peut prévoir comme suspensoïdes :

- des oxydes tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , etc..
- des silicates naturels et artificiels (par exemple : argiles, feldspaths, schistes, porphyre, verres silicatés, stéatite, etc...);
- des ferrites, titanates de baryum, manganites, apatite, hydroxyapatite, etc..
- des carbures, silico-carbures, nitrure de silicium, oxynitrure de silicium, etc...
- des phosphates de calcium;
- le carbone, graphite, silicium, germanium, etc...
- l'aluminium, magnésium, zinc, tungstène, molybdène, etc...

Comme solvants, on peut prévoir : eau, méthanol,

19.

éthylène glycol, glycérine, acétonitrile,  
diméthylformamide, propanol, etc...

Comme additifs minéraux et organiques :

- 5           - pour le conditionnement du Ph et des charges des suspensoïdes: le silicate de sodium, carbonate de sodium, phosphates de sodium et sodocalcique, chlorure d'ammonium, chlorure d'amine, hydroxyde de tétra-alkyl-ammonium;
- 10          - pour celui des tensioactifs : le carboxyméthylcellulose, polyacrylate de sodium, tannate, albumine, saponine, gelatine, caséine, etc...
- 15          - pour le conditionnement des réactions d'électrodes : utilisation de dépolarisants anodiques, cathodiques et mixtes tels que par exemple le sulfite de sodium, le nitrite de sodium, l'hyposulfite d'ammonium, le formaldéhyde, l'hydroquinone, le pyrogallol,
- 20          le sulfate de zinc, la résorcine, la phénolamine, etc...

Il faut noter que les milieux doivent rester bons conducteurs électrolytiques (ou semi-conducteurs); ils sont mis en oeuvre dans des cuves d'électrolyse  
25 avec circulation et agitation éventuelle du bain.

Une réalimentation en continu des matières premières

20.

est assurée via une cuve de préparation et de re-  
conditionnement et une cuve de stockage des suspen-  
sions. Cette mise en oeuvre dans une cuve de tra-  
vail va permettre une production en continu de pié-  
5 ces de formes et de dimensions très variées. Le  
procédé présente à cet égard, les avantages de pro-  
ductivité et de mécanisation d'une unité de traite-  
ment par galvanoplastie ou de peinture par électro-  
phorèse.

10 Comme type de moules dans le choix du maté-  
riau, on peut indiquer :

- des moules métalliques : métaux purs, alliages,  
métaux avec dépôts galvaniques, et par exemple :  
zinc, alliage zinc-antimoine, magnésium-aluminium,  
15 cadmium, étain, cuivre, laiton, nickel, acier or-  
dinaire, aciers spéciaux, aciers galvanisés, a-  
ciers nickelés, aciers cuivrés, aluminium zingué,  
etc...
- des moules en graphite;
- 20 - des moules non-métalliques dans la masse, mais  
métallisés en surface, et par exemple, polymères  
métallisés avec de la laque d'argent et zingage  
ultérieur, plâtre avec surface conductrice par  
métallisation, et également
- 25 - des moules sacrificiels en matériau combustible  
(éliminable lors de la cuisson) métallisé en sur-



21.

face.

Les moules peuvent être fabriqués par coulage, usinage, traitement de surface à chaud et à froid pour la métallisation.

5           Comme prétraitements, on prévoit ceux applicables par des méthodes électrochimiques ou non en vue d'empêcher ou de renforcer (selon l'application visée) l'adhérence des dépôts et pièces au moule, et par exemple : graissage avec graisse conductrice  
10 (vaseline), graphitage, etc... anodisation, décapage acide ou basique, attaque avec réactifs en vue d'améliorer l'accrochage du dépôt par formation de micro-reliefs. En vue d'empêcher ou de diminuer le processus d'usure éventuelle du moule, on prévoit  
15 par exemple, un dépôt sacrificiel mince d'un élément métallique supportant la dissolution anodique comme, par exemple un flash de zinc. En vue d'apporter, sur la face de la pièce en contact avec le moule, un revêtement (exemple : émail), on peut prévoir  
20 un élément chromogène (exemple : cuivre, nickel, chrome, cobalt), un agent de durcissement (par exemple : émail à haute résistance mécanique et forte dureté), une gravure (par exemple : gravures sur métal par pointe sèche ou par eau-forte) ou en relief;  
25 ces revêtements, agents chromogènes, agents de durcissement sont destinés à accompagner la pièce-



22.

ce lors du démoulage, les gravures en creux ou en relief sont destinées à la décoration (en relief ou en creux) des pièces électro-façonnées.

Dans la conception des moules, on prévoit  
5 des moules intérieurs appelés mandrins ou extérieurs à la pièce, si bien qu'une face de l'objet reste toujours libre; des moules pleins ou creux aussi bien pour les moules externes qu'internes. Si l'on prévoit des moules creux, ils peuvent être munis d'  
10 un système de chauffage ou de refroidissement électrique ou pneumatique (air chaud ou froid) permettant le réglage local de la température soit lors de l'électro-façonnage ou du démoulage. On peut prévoir des moules en une seule pièce ou en plu-  
15 sieurs pièces emboîtées ou vissées; pour ceux en plusieurs pièces, on peut utiliser des serre-joints en matière isolante, et par exemple avec un moule intérieur plein, il est possible de fabriquer des pièces comme des pipes ou des vases avec anses droi-  
20 tes ou légèrement courbes et ce grâce au fait que le moule est en deux ou trois parties. Le démoulage est assuré soit en déconnectant les parties métalliques emboîtées, soit en les dévissant. Par ailleurs, la surface des moules peut être entièrement  
25 ou partiellement conductrice et par exemple, pour les pièces qui doivent présenter des trous,



23.

on peut les réaliser directement à l'aide de broches isolantes convenablement disposées sur le moule métallique. Pour les pièces qui ne pourraient être façonnées par contact direct avec le moule métallique servant d'électrode, elles pourront être réalisées par l'emploi d'un moule constituant un diaphragme entourant l'électrode; la pièce se formant dès lors sur le diaphragme, et par exemple, on peut employer dans ce cas des moules en plâtre ou en porcelaine entourant l'électrode collectrice dont la nature peut dès lors être choisie indifféremment. La nature du métal constitutif du moule va conditionner la structure et la texture des objets électrofaçonnés, et par exemple : on peut réaliser sur le zinc des dépôts très compacts de pâte à faïence ou à porcelaine; avec des métaux tels que le platine, l'or, le plomb, l'aluminium, l'étain, le titane, etc..., on peut obtenir des structures poreuses qui dans certains cas sont extrêmement régulières.

Dans la mise en oeuvre des moules, on peut envisager notamment les différentes possibilités suivantes : les moules peuvent être fixes ou mobiles pendant l'électrolyse; les moules intérieurs mobiles peuvent subir des mouvements de rotation; cet effet occasionne un lissage de la surface améliorant très nettement l'aspect de la surface non en



24.

contact avec le moule, ils peuvent également subir d'autres mouvements : ceux-ci sont programmés relativement à la surface du bain et à l'emplacement de la contre-électrode. Celle-ci peut être elle-même  
5 mobile. Des écrans isolants mobiles peuvent amener des distributions variables dans l'espace et dans le temps du champ électrique sur le moule, les moules pourront travailler en immersion complète ou partielle dans le bain électrolytique constitué du  
10 suspensoïde. On pourra soumettre les moules à des polarisations potentiostatiques ou potentiodynamiques anodiques, cathodiques, alternatives, interrompues périodiquement ou non, dans des champs électriques uniformes ou non uniformes.

15 Dans la conception de la contre-électrode, on peut la choisir en un matériau métallique, par exemple, zinc, acier inoxydable, plomb, alliage zinc-antimoine, aluminium, laiton, acier galvanisé, ou encore en graphite.

20 Pour la forme de la contre-électrode, on peut prévoir un profil étudié et calculé pour l'obtention de la distribution du courant désiré sur le moule; la forme peut être creuse ou poreuse avec un traitement de surface interne de façon à canaliser  
25 et à récupérer tout dégagement gazeux risquant d'altérer la qualité de la suspension. On peut prévoir

25.

une grille à grande surface de contact avec la suspension de manière à obtenir un encombrement le plus faible possible; ou encore une électrode en matériau métallique fritté à grande surface spécifique.

5 La contre-électrode peut être conçue de manière à servir aussi de départ de la barbotine vers la cuve de reconditionnement; dans ce cas elle est creuse et branchée sur la tuyauterie qui assure la circulation. Cette technique peut être utilisée lorsqu'

10 on n'ajoute pas de dépolarisant au milieu et que le dégagement de gaz étant inévitable, le bain est directement aspiré par la pompe de circulation vers la cuve de reconditionnement.

Dans les opérations de coulage et de moulage,

15 ge, on peut prévoir qu'une des faces épouse la forme du moule métallique ou métallisé, et une distribution complètement uniforme des lignes de courant sur toute la surface du moule, de sorte à réaliser des objets d'épaisseur constante; dans ce cas l'

20 autre face de l'objet épouse la même forme que celle du moule (ultérieurement on décrira le profilage dans le cas où, volontairement, on impose d'autres formes à la surface non en contact avec le moule).

Pour l'opération du démoulage, pour des

25 moules intérieurs permanents, elle peut s'effectuer grâce à un prétraitement adéquat du moule (par

26.

exemple graissage, graphitage) combiné ou non à un effet thermique (dilatation-contraction, fluidification de la graisse) réalisable dans des moules creux spécialement équipés. La bonne conductibilité thermique des moules métalliques est particulièrement favorable à ce moyen de démoulage. Pour les moules externes à la pièce et selon les profils à réaliser, le démoulage est soit immédiat (par léger retrait ou séchage des pièces) soit effectué par ouverture ou déconnection des moules en plusieurs parties amovibles.

En ce qui concerne le profilage, l'une des caractéristiques principales du procédé, objet de la présente invention, est qu'une des faces de l'objet façonné reste toujours accessible pendant la fabrication. Cette caractéristique permet le profilage et tout traitement de surface de la face restée libre, plus particulièrement dans le cas de l'utilisation d'un moule intérieur.

Pour un moule de géométrie donnée, les profils sont réalisés grâce à :

- un mouvement programmé du moule à travers le champ électrique,
- une distribution programmée des lignes de courant dans la cuve d'électrolyse.

27.

- une programmation de la puissance électrique et de la nature de l'alimentation électrique dont il sera question ultérieurement,

5 - la superposition de plusieurs circuits électriques auxquels le moule peut être soumis (notamment régime mixte continu-alternatif),

- la disposition des caches et de broches isolantes (ou conductrices) sur la surface du moule,

10 - la disposition d'un réseau (grille) en matériau isolant (par exemple en celluloïd) perforé améliorant la régularité des dépôts,

15 - la disposition d'écrans (caches) fixes ou mobiles entre le moule et la contre-électrode pour maîtriser la distribution des lignes de courant sur le moule,

20 - la disposition d'électrodes bipolaires (pièces métalliques non connectées à l'alimentation électrique) placées en des endroits judicieux pour régulariser les dépôts à des endroits peu accessibles des moules ou pour renforcer l'épaisseur à des endroits d'éventuelle faiblesse mécanique de la pièce,

- un profilage de la contre-électrode, sa position et son orientation vis-à-vis du moule,

25 - l'adjonction en cours de formage d'une amorce de pâte qui localement va provoquer un relief,

28.

un tenon, une anse, un bec, etc...par accumulation ultérieure de l'électro-dépôt à l'endroit de cette amorce.

Comme déjà indiqué, ce profilage peut être  
5 calculé et commandé par une calculatrice ou un ordinateur.

Le travail de finition peut s'effectuer dans tous les cas. Cependant, il s'impose davantage pour les pièces réalisées avec des moules intérieurs pour lesquels on a plus facilement accès à  
10 la face extérieure des pièces électro-façonnées.

Cette finition s'effectuera avant le démou-  
lage par des traitements électrochimiques ou mécaniques sur la pièce toujours fixée sur son moule.  
15 Parmi les traitements électrochimiques qui nécessitent le maintien du contact électrique avec le moule ainsi que la conservation d'une certaine conductibilité de la pièce crue, on peut envisager notamment :

- 20 - l'émaillage par traitement dans une cuve d'électrolyse avec une barbotine d'émail ainsi que
- la coloration électrochimique de la pâte par application, hors du bain de façonnage, d'électrodes polarisées anodiquement; une dissolution anodique locale du métal sous forme d'un sel imprégnant  
25 la pâte en surface produit après cuisson une colora-

29.

tion dépendant de la nature du métal utilisé : ainsi des colorations bleues ont été obtenues avec des électrodes de cobalt, et avec du nickel on obtient des colorations gris-vert, etc...

5            Parmi les traitements mécaniques, on peut réaliser un usinage avec les pièces coulées sur un moule tournant (tournage, tournassage); un modelage un ébarbage, de la gravure, etc...

Le séchage peut naturellement être effectué  
10 après démoulage dans des séchoirs classiques.  
Cependant, pour les pièces électro-façonnées par le procédé selon l'invention sur des moules intérieurs creux, il devient parfaitement possible d'amorcer le séchage par le chauffage interne du moule (pré-  
15 séchage). Un chauffage électrique de faible puissance peut être facilement incorporé à cet effet; mais le chauffage peut aussi être réalisé à l'air chaud, éventuellement même à la vapeur. On obtient ainsi des pièces dont la résistance en cru devient  
20 remarquablement élevée et pour lesquelles le séchage ultérieur complet peut être considérablement accéléré. Un des avantages du procédé selon l'invention est donc, non seulement d'accélérer la production par un gain de temps sur le séchage, en plus  
25 du gain de temps réalisé au formage, mais aussi d'économiser de l'énergie par un meilleur rendement



30.

d'utilisation de l'énergie dépensée pour le séchage (chauffage local de chaque pièce à travers une paroi métallique très favorable au transfert de chaleur).

5                   Comme modes d'alimentation selon la présente invention, on peut la prévoir :

                  - en tension continue constante avec application d'un potentiel contrôlé au moule (polarisation anodique ou cathodique selon le signe de la charge du suspensioïde); les tensions à appliquer  
10                   restent inférieures à 100 volts, le plus souvent même inférieures à 20 volts; les densités de courant nécessaires varient de 1 à 10 mA par cm<sup>2</sup> de surface de moule;

15                   - en tension continue programmée avec un circuit potentiostatique pouvant appliquer la tension selon des lois variées (rampe linéaire, créneaux, avec inversion, régimes impulsionnels);

                  - en tension mixte (continue + alternative)  
20                   avec un générateur conçu à cet effet ;

                  - en régime alternatif (fréquence 50 Hz du réseau par exemple) appliqué à un système d'électrodes rectifiantes, et par exemple des électrodes d'aluminium et de zinc, électrodes de titane et de  
25                   zinc. Une telle rectification va imposer une composante continue qui est appliquée au zinc dans le

31.

sens anodique. Avec des argiles à pH neutre ou basique, le dépôt s'effectue du côté de l'électrode de zinc. Le pourcentage de rectification obtenu avec un tel système exige cependant l'utilisation d'une

5 source de tension alternative d'au moins 100 volts;

- dans un champ alternatif de fréquence variant de 50 Hz à 1MHz à condition que ce champ soit divergent; cette méthode exige l'utilisation d'un moule de surface relativement faible vis-à-vis de

10 celle de la contre-électrode afin de concentrer très fortement les lignes de champ sur le moule; avec des suspensions à faible force ionique, les doubles couches électrochimiques entourant les suspensioïdes se polarisent dans un champ non uniforme, l'une des ex-

15 trémités des dipôles formés se trouve dans un champ plus faible que l'autre. Une force en résulte provoquant la migration de la particule vers l'endroit où le champ est le plus fort. Il s'agit d'un phénomène désigné sous le nom de "dipôle-électrophorèse".

20 Ce phénomène est accompagné d'une "diélectro-précipitation" pouvant conduire à un électro-façonnage dans un champ haute fréquence. Cette méthode permet d'éviter toute décomposition électrolytique du milieu et l'usage de n'importe quel métal pour la

25 conception du moule. Elle exige un générateur haute fréquence mais les puissances dissipées restent

32.

très faibles. Des dépôts très compacts sont obtenus avec ce type d'alimentation.

Comme avantages du façonnage électrochimique, on peut citer dans le cas d'une alimentation en courant continu, la puissance électrique nécessaire à la fabrication des pièces qui ne dépasse pas 5 Wh par kilogramme de matière sèche. Cette puissance est donc négligeable. La vitesse de coulage peut être de 5 à 10 fois plus rapide que la vitesse obtenue avec des moules en plâtre. Avec des barbotines industrielles pour la fabrication de céramique sanitaire, sans procéder à l'optimisation de la composition afin de mieux l'adapter au procédé selon l'invention, on obtient des vitesses de dépôts que l'on peut facilement régler dans une gamme de vitesse de 0,5 à 2,5 mm par minute. Dans la gamme de 1 à 10 mA/cm<sup>2</sup> les vitesses de dépôt restent constantes jusqu'à des épaisseurs pouvant aller jusqu'à 1 ou 2 cm et cela selon la nature des produits déposés.

La teneur résiduelle en solvant des pièces électro-façonnées peut descendre très facilement jusqu'à 15 %. Cette élimination du solvant est obtenue par l'effet d'électro-osmose.

La contre-électrode est conçue spécialement de façon à éviter totalement ou partiellement les

33.

dégagements gazeux. La forme, la nature et la position de cette contre-électrode ainsi que la composition du milieu électrolytique ayant été choisies à cet effet.

5 Il existe également d'autres aspects et possibilités au procédé selon l'invention :

il permet le travail dans une cuve où la matière active peut être maintenue en suspension par agitation, circulation ce qui rend moins crucial le problème de la stabilité des suspensions lorsque le  
10 procédé de fabrication (coulage) exige le maintien au repos des suspensions;

il permet le codépôt de matières mélangées, par exemple : oxydes, silicates, sable, métaux pulvérisés, matières organiques, etc..., aussi bien que le  
15 dépôt sélectif par réglage des charges de ces matières et le contrôle du potentiel électrique appliqué au moule et du mode d'alimentation électrique.

Ceci permet donc des séparations ou des récupérations de matériaux utiles à partir de déchets par  
20 exemple ;

les épaisseurs des produits et pièces peuvent atteindre en une couche des épaisseurs de 1 à 2 cm; selon la nature du produit (surtout sa résistance mécanique en cru) des formes et des applications envisagées, on peut descendre en épaisseur jusqu'à quel-

25

34.

ques dizaines de microns.

Comme types et qualités de produits et pièces fabriquées au moyen du procédé selon l'invention on peut citer :

- 5 les produits et pièces fabriqués peuvent être réalisés avec des teneurs résiduelles en solvant inférieures ou égales à 15 %;
- les produits crus présentent des résistances mécaniques et des qualités d'homogénéité qui permettent
- 10 un séchage rapide et immédiat. Les pièces fabriquées à partir de suspensions dans l'eau, peuvent être séchées immédiatement à 110°C sans détérioration du produit;
- les produits séchés peuvent subir la cuisson ultérieure si la fabrication du produit fini l'exige;
- 15 le séchage et la cuisson peuvent dans certains cas être effectués avec les moules lorsque ceux-ci sont conçus pour être éliminés par combustion soit pour résister aux traitements de séchage ou de cuisson en
- 20 atmosphère contrôlée;
- les produits ou pièces peuvent être conçus en matériau homogène ou hétérogène. Des matériaux composites à structure désordonnée ou ordonnée peuvent être fabriqués. Par un choix judicieux des électrodes et
- 25 des conditions de réalisation des réactions d'électrodes conduisant aux dépôts, on peut réaliser des

35.

produits ou des pièces en matière poreuse ordonnée ou non;

comme nature des produits fabriqués au moyen du procédé selon l'invention on prévoit notamment : de la  
5 céramique ordinaire, de la céramique électrotechnique (diélectriques, semi-conducteurs, conducteurs ioniques type alumine  $\beta$ ), de la biocéramique, des cermets, de la vitro-céramique et des composites  
10 métal-vitrocéramique, des composites métal-verre, des verres, des métaux pour pièces en métal fritté, des produits réfractaires : oxydes, carbures, nitrures, etc...).

parmi les pièces susceptibles d'être fabriquées, on peut citer : objets en céramique vaisselle et sanitaire,  
15 tuyaux droits ou coudés, feuilles à surface plane ou à relief, pièce en réfractaire de toute forme avec emboîtement possible (matière homogène ou réfractaire poreux), pièces ou feuilles métalliques recouvertes du produit fabriqué, pièces creu-  
20 ses ou non, profilées extérieurement ou intérieurement, isolateurs à jupes superposées.

D'une manière générale, l'invention est susceptible d'intéresser les secteurs d'application suivants :

- 25 - l'industrie céramique, réfractaire, verrière et métallurgique;

36.

- l'énergie : préparation surfaces collectrices d'énergie solaire, surfaces d'électrodes de piles ordinaires et à combustible;
- la chimie : support de catalyseurs plus spécialement pour l'électrocatalyse en céramique poreuse;
- l'électronique et l'électrotechnique : céramiques isolantes, semi-conductrices, piézo-électriques, etc...
- 10 - la récupération de matières premières à partir de déchets.

Comme mises en oeuvre d'électro-dépôts de matières céramisables, vitrifiables, fritttables ou polymérisables sur des supports ou moules métalliques, dans la technique d'électrodéposition à partir de matières solides en suspension, on peut également prévoir trois types de dispositifs suivants dans leur application à la fabrication de produits plats ou à faible relief aisément démoulables.

20 Dans le schéma de principe, donné à la figure 4, d'un dispositif réalisé par l'association en série de trois cylindres 101 (ou plus) tournants recouverts d'une électrode métallique dont la nature est donnée ci-avant, chacun des cylindres 101, 25 dont le diamètre peut varier de 0,5 à 2 mètres est

37.

immergé à moitié dans des cuves 102, 103, 104 contenant une première suspension de matières céramisables, vitrifiables, fritttables ou polymérisables. Ces cuves 102, 103, 104 sont alimentées en 105 indépendamment par d'autres suspensions pouvant être de même composition ou de compositions différentes aux premières. Chaque unité cylindre-cuve peut délivrer un ruban continu 106 de pâte à la même vitesse mais d'épaisseurs (variables de 3 à 20 mm) et de compositions éventuellement différentes; ces rubans sont ensuite superposés et collés les uns aux autres.

Les cuves travaillent à un niveau constant, l'évacuation des suspensions qui alimentent en continu ces cuves est assurée en 107. L'électrolyse s'opère entre les contre-électrodes 108 qui sont, si possible non génératrices de gaz et dont la nature a déjà été indiquée, les électrodes de travail entourant les cylindres.

A titre d'exemple, la technique décrite à la figure 4 convient à la fabrication de carreaux à deux ou plusieurs masses différentes. Ces carreaux céramiques sont obtenus par découpage du ruban multicouche de pâte céramisable. La largeur des cylindres, dans une gamme de 20 à 150 cm peut être identique ou éventuellement différente; dans



38.

ce dernier cas, la superposition des divers rubans de pâte peut permettre la fabrication de profilés dont les formes pourront être variées par les largeurs des divers cylindres mis en série ainsi que  
5 par leur alignement. Dans le cas des carreaux, la première unité cylindre-cuve peut, par exemple, délivrer la masse qui constituera la face supérieure des carreaux. L'électrode de ce premier cylindre peut être lisse ou comporter un léger relief voire  
10 une impression quelconque, de façon à introduire ce léger relief ou cette impression à la surface du carreau. Les deux autres unités peuvent délivrer, par exemple, des rubans de pâtes de masse identique constituant le corps du carreau. Le dernier cylin-  
15 dre de l'ensemble peut être équipé d'une électrode comportant un relief ligné ou gaufré tel que désiré à la face inférieure du carreau de sol ou de mur.

Ce dispositif de fabrication de matériaux plats "multicouche" est particulièrement intéressant  
20 pour la réalisation de produits feuilletés ainsi que pour l'obtention d'une bonne répartition dans la masse du produit fini des ions pouvant provenir des électrodes de travail disposées sur les cylindres. Cette dernière particularité sera plus spécialement  
25 exploitée dans l'utilisation de l'invention à la fabrication de feuilles de verre (décrite plus loin).

39.

Dans le schéma de principe donné à la figure 5, de l'application de l'invention à la fabrication en continu d'objets en céramique à faible relief tels que tuiles, assiettes, plats, coupes, couvercles, etc..., le cylindre tournant 109 est muni dans ce cas d'une électrode métallique reproduisant en multiples exemplaires le motif de l'objet à réaliser. Par rotation de ce cylindre 109, alimenté en courant 110, le ruban continu de pâte 111 est  
5 constitué dans ce cas d'un chapelet de formes identiques. Celles-ci sont dégagées de la roue et reprises sur une bande transporteuse 112 munie de logements empêchant la déformation de la pâte crue. Une découpe ultérieure 113 permet de séparer les  
10 objets. Cette découpe peut se faire, selon les objets à fabriquer et la conception de la surface du cylindre, sans déchets de pâte ou avec un minimum de déchets.

Le dispositif décrit à la figure 5 comprend  
20 en outre une contre-électrode 114, une alimentation continue en suspension 115 de la cuve d'électrolyse et une évacuation 116 de la suspension. Ce schéma correspond plus particulièrement à la fabrication de tuiles dont la forme a été volontairement sché-  
25 matisée.

Il est également possible de concevoir que

40.

le cylindre de travail soit équipé de multiples facettes planes formant alors, en coupe, un polygone s'inscrivant hors de la section circulaire du cylindre. Ce cylindre doit dès lors être de diamètre  
5 suffisamment grand (par exemple de 1 à 2 mètres).

On peut ainsi concevoir un dispositif pour la fabrication d'assiettes rondes ou polygonales. Pour des assiettes ordinaires d'environ 25 cm de diamètre, il est possible de disposer sur un cylindre d'  
10 un mètre de diamètre et d'un mètre de largeur, quatre douzaines de moules à assiettes soit 48 unités. Avec une vitesse de rotation de dix tours à l'heure de cylindre, on pourra fabriquer très aisément des assiettes d'une épaisseur de 5 mm et il sera possi-  
15 ble de produire 480 assiettes à l'heure et ceci pour une seule unité cylindre-cuve d'encombrement très réduit. Comme indiqué au schéma figure 5, ce cylindre serait immergé à moitié dans la cuve contenant les matières premières en suspension.

20 Le schéma d'une installation de production continue d'électro-déposition donné à la figure 6, conduit également à la fabrication d'un ruban de pâte céramisable, vitrifiable, frittable ou polymérisable. Il se distingue des techniques déjà décrites par l'utilisation d'une électrode constituée d'  
25 un ruban métallique 117 formé par une tôle souple

41.

tendue, comme une courroie, sur trois rouleaux 118 dont l'un au moins est moteur et entraîne le mouvement du tapis métallique. Le rouleau tracteur est muni de deux roues dentées, tandis que le ruban métallique présente à ses bords une série continue de trous.

L'électrodépôt se forme d'autre part sur une portion du tapis métallique à un endroit 119 où sa surface est rigoureusement plane. L'électrode mobile peut être constituée, par exemple, en acier zingué. Un contact électrique 120 permet l'amenée du courant sur cette électrode. L'ensemble est solidement suspendu par le haut en 121 et est muni d'un mécanisme de déplacement vertical et latéral pour l'immersion et le retrait de l'ensemble dans la cuve de travail 122. La partie immergée de cette installation est placée dans un boîtier de protection 123 muni d'une lumière à travers laquelle coulisse le ruban métallique. De ce côté, l'électrode vient en contact avec la suspension et permet au ruban de pâte 124 de se former progressivement par l'électrolyse grâce à la disposition en regard d'une contre-électrode 125. Du côté où le ruban métallique vient en contact avec la suspension des joints en caoutchouc synthétique assurent l'étanchéité du boîtier tout en l'isolant électriquement de l'électrode mo-

42.

bile.

Un tel dispositif peut évidemment être monté en série multiple pour la fabrication d'un ruban multicouche comme dans le cas des cylindres selon la

5 figure 4.

Vis-à-vis des cylindres, cette conception présente l'avantage de réaliser une surface de fabrication continue plane, de constituer une structure relativement légère avec une électrode aisément remplaçable et commode à retraiter par galvanoplastie, par exemple pour lui rendre périodiquement un bon état de surface. A la figure 6, on distingue encore l'alimentation 126 en suspension de la cuve 122, ainsi que le départ 127 et l'entraînement  
10 128 du ruban de pâte produite.

Le diamètre des rouleaux 118 sur lesquels l'électrode est tendue dépend de la flexibilité de la tôle constitutive de cette électrode. Des diamètres à partir de 50 cm sont tout à fait possibles.

20 La partie utile de l'électrode peut atteindre très facilement dans ces cas une longueur de 1,50 mètre et plus.

Vis-à-vis du procédé d'électrophorèse connu par le brevet Chronberg/ANVAR décrivant une machine  
25 du type "Eléphant" pour la production d'un ruban de matière céramisable, les dispositifs décrits par rapport aux figures 4, 5 et 6 se distinguent par :

43.

1. l'accroissement important de la surface utile d'électrode pour un même encombrement extérieur de la machine; il est possible en effet de réduire le diamètre des cylindres ou rouleaux de plus  
5 de la moitié tout en gardant une même vitesse de production;

2. on a la possibilité de produire un ruban de pâte "multicouche" avec des épaisseurs et des compositions différentes, ce qui permet de faire va-  
10 rier la couleur, la dureté, la porosité, la résistance mécanique des diverses couches composant le produit fini;

3. on a la possibilité d'introduire un relief à la surface des cylindres, alors que dans la  
15 machine à double cylindres tangents du brevet Chronberg/ANVAR décrivant une machine du type "Eléphant" comportant une cellule d'électrolyse coincée dans l'intervalle supérieur entre ces deux cylindres, cette possibilité est fortement réduite;

20 4. on peut utiliser en lieu et place des cylindres, une électrode tournante sous forme d'un tapis roulant constitué d'une tôle métallique mince et flexible servant de surface de travail, celle-ci, à l'endroit de l'électrodépôt étant absolument pla-  
25 ne;

5. on a la possibilité d'un retraitement

44.

très aisé de la surface des cylindres ou du ruban  
métallique; par simple remplacement dans les cuves  
de travail des suspensions par des bains de galva-  
noplastie classique, il est par exemple très facile  
5 de rezinguer électrolytiquement les surfaces de tra-  
vail;

6. on a la possibilité de produire directe-  
ment en grande série des objets céramiques crus de  
faible relief tels que tuiles, assiettes, plats,  
10 coupes, couvercles, etc... absolument libres de ten-  
sions internes car coulés directement en forme par  
le procédé électrolytique sur les moules montés sur  
les cylindres; alors que dans le procédé décrit dans  
le brevet Chronberg/ANVAR décrivant une machine du  
15 type "Eléphant", ces formes sont réalisées par em-  
boutissage à partir du ruban de pâte, ce qui intro-  
duit des défauts dans les produits cuits à cause  
des tensions.

En se référant aux figures 7, 7a, 7b, on dé-  
20 crit maintenant la fabrication d'objets creux de  
formes compliquées type vaisselle par la technique  
des deux demi-moules, variante du procédé décrit à  
la figure 3 et qui consistait à fabriquer par élec-  
trodépot des pièces aux formes compliquées non réa-  
25 lisables sur des moules intérieurs. Ce présent pro-  
cédé se distingue de celui décrit antérieurement par

45.

le fait que les deux demi-moules sont disposés horizontalement pour le coulage. Aux figures 7 et 7a on a représenté en 129 et 130 une coupe de deux demi-moules pour une forme ovoïde type cafetière (schématisée sans anse ni bec). On utilise dès lors la planéité parfaite du niveau supérieur de la suspension 131 pour assurer aux deux demis objets électro-déposés un bord de jointure parfaitement plat et régulier. Ce procédé peut être réalisé soit par immersion des deux demi-moules à la surface du bain contenu dans une grande cuve de travail et dont le niveau est maintenu constant et calme soit par le remplissage séparé des demis-moules comme représenté au schéma des figures 7 et 7a. Dans ce dernier cas, les orifices devant rester libres de l'objet à couler (tels bec, ouvertures de cafetière, de sucrier, etc...) seront bouchés pendant le coulage électrochimique par des bouchons non conducteurs et amovibles, ceci afin de pouvoir assurer le remplissage des demi-formes.

Des contre-électrodes 132 sont introduites dans les suspensions; elles présentent des formes et emplacements choisis de manière à assurer une bonne répartition du champ électrique sur les moules 133. Pour la fabrication d'objets tels que des cafetières, on disposera plusieurs contre-électrodes



46.

pouvant être alimentées séparément et permettant ainsi de varier l'alimentation électrique dans le temps. On arrive de la sorte à favoriser ou défavoriser par une programmation convenable de l'électrolyse, certaines parties des moules soit pour équilibrer, renforcer ou déformer des épaisseurs de dépôt 134 en certains endroits des pièces coulées.

Les deux demi-moules sont également équipés de manière à permettre un emboîtement type mâle-femelle 135. Cet emboîtement est assuré après vidage par assemblage des deux moitiés 129, 130 de moules pour ne plus en former qu'un 136 (figure 7b). Le collage des deux demi-pièces se fait soit spontanément lorsque la pâte des pièces est encore suffisamment humide ou à l'aide d'un peu de barbotine de collage. Le démoulage est réalisé après séchage et retrait suffisant des pièces coulées.

On décrit maintenant l'utilisation de membranes échangeuses d'ions comme surfaces de coulage électrochimique et son application particulière à la fabrication de pâte à verre; cette utilisation peut se prévoir dans le cas où la mise en oeuvre de la méthode de façonnage par électrodéposition de matière en suspension nécessite la génération contrôlée d'ions flocculants tels que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$

47.

$Al^{3+}$ , ou  $SO_4^{=}$ ,  $PO_4^{=}$ ,  $CO_3^{=}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $NO_3^{-}$ ,  $ZnCl_4^{=}$ ,  
 $AlCl_4^{-}$ , etc... qui ne sont pas du tout ou difficile-  
ment générables par une électrode métallique; ou en-  
core il est nécessaire d'éviter toute dissolution  
5 de la surface de façonnage; on peut également sou-  
haiter incorporer volontairement des ions à l'élec-  
trodépôt comme fondants, vitrifiants, minéralisa-  
teurs, colorants, etc... Dans ce cas, on peut rem-  
placer les électrodes métalliques par des membranes  
10 échangeuses d'ions polarisées. Pour le principe de  
la mise en oeuvre de cette technique de façonnage  
électrochimique, par l'utilisation de ces électrodes  
à membranes échangeuses d'ions, on se réfère à la  
figure 8.

15 Le schéma relatif à cette figure illustre  
l'utilisation d'une membrane échangeuse de cations  
 $Na^{+}$  137 qui sépare une cellule d'électrolyse en deux  
compartiments 138 et 139. Le compartiment 138 est  
alimenté en saumure constituée d'une solution satu-  
20 rée de chlorure de sodium. Le compartiment 139 est  
celui où s'effectue l'électrodépôt 140, c'est-à-dire  
que c'est de ce côté qu'on place la suspension de  
matières à électrodéposer. Cette technique permet  
la fabrication d'une pâte très consistante contenant  
25 environ 18 % en eau, les cations diffusant à travers  
la membrane entraînant des molécules d'eau d'hydra-

48.

tation. Cette pâte peut servir à la fabrication de céramique, de vitrocéramique, de verre, de cermets, de frittés métalliques, de polymères organiques.

L'électrolyse s'opère avec des électrodes 141 et  
5 142 placées de part et d'autre de la membrane 137.  
L'électrofaçonnage s'effectue sur une des faces de la membrane 140. Dans l'exemple particulier traité, l'électrolyse de la solution concentrée de NaCl alimente la membrane en ions  $\text{Na}^+$  et conduit à un dégagement de chlore à l'anode 141. Rappelons que ce  
10 chlore est un produit industriel de grande importance économique. Du côté de la suspension, l'adsorption des ions  $\text{Na}^+$  réalise l'électrofloculation de la matière en suspension avec libération concomittante  
15 d'ions  $\text{H}^+$ . Ces ions migrent vers la cathode 142 et donnent lieu généralement à un dégagement d'hydrogène.

Les conditions d'électrolyse peuvent être réglées pour que tous les ions  $\text{Na}^+$ , délivrés par la  
20 membrane, soient fixés dans l'électrodépôt. Les tensions électriques nécessaires peuvent varier de 3 à 30 volts selon la résistance ohmique de la membrane. Ce principe peut naturellement être appliqué à d'autres cations comme par exemple  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  
25  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Avec des

49.

membranes échangeuses d'anions tels que  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SeO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^-$ ,  $\text{ZnCl}_4^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$ , etc...il est possible de réaliser des électrodépôts de matières en suspension chargées positivement, la migration des particules se faisant dans ce cas vers la cathode, c'est l'anode qui se trouve alors du côté du compartiment contenant la suspension.

Comme type de membranes utilisables, on peut prévoir des membranes organiques constituées de copolymères du tétrafluoroéthylène et d'un vinyl sulfonyl fluorure avec des groupements sulfonyles du type "Nafion" renforcées par des fibres de téflon ou de nylon. Ces membranes présentent des épaisseurs de 0,1 à 1 mm et possèdent des conductivités comparables à celles des électrolytes. Ce type de membrane est plus particulièrement utilisé actuellement pour la fabrication du chlore et de la soude caustique dans des cellules d'électrolyse à membranes. Ces membranes conviennent le mieux pour la fabrication de pâtes à verres et à céramiques.

D'une manière plus générale, les membranes organiques constituées de polymères fortement réticulés comportant des groupements ioniques du type sulfonique, carboxylique, phosphorique, phénolique, amines permettant l'échange d'ions (cations ou anions) peuvent être utilisées pour les électrodépôts

50.

de pâtes. Dans le cas où des membranes absolument non déformables sont nécessaires, certaines membranes échangeuses d'ions minérales peuvent servir pour l'électrodéposition de matières en suspension.

- 5 Les silicates constituent à cet égard une possibilité soit sous forme de zéolithes, soit sous forme de silicates vitreux. En épaisseur suffisamment mince, les verres formés de  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  peuvent servir d'électrodes échangeuses d'ions  $\text{Na}^+$ . Des
- 10 verres formés de  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  sont utilisables comme électrode à membrane échangeuse de cations alcalino-terreux. On peut aussi utiliser des silico-borates et des phosphates vitreux.

- En se référant à la figure 9, on a illustré
- 15 une façon de mettre en oeuvre les membranes échangeuses d'ions pour l'électro-façonnage d'objets creux. Les moules sont formés de membranes 143 renforcées mécaniquement ou non, les objets étant fabriqués soit à l'extérieur 144, soit à l'intérieur
- 20 du moule 145. Dans le premier cas, la solution avec les ions à échanger se trouve à l'intérieur du moule 146, et la suspension à l'extérieur 147. Dans le second cas, c'est la disposition inverse 148 et
149. Toutes les possibilités de profilage extérieur
- 25 ou intérieur décrites pour les moules métalliques dans le brevet principal, à savoir la programmation

51.

du mouvement des moules par rapport au niveau de la suspension ou par rapport au champ électrique, la rotation, la répartition du champ électrique sur les moules, la programmation dans le temps de l'alimentation électrique, etc... peuvent naturellement être envisagées avec ce nouveau type de moule à membranes. Pour certaines applications, il est possible d'envisager de travailler avec des moules constitués de membranes échangeuses d'ions organiques souples.

10 Pendant l'électrodépôt des objets fabriqués, ces membranes sont tendues par l'effet de la pression hydrostatique des phases liquides. Un démoulage des pièces avec des formes compliquées telles qu'une cafetière, un flacon, une bouteille peut dès lors être assuré par vidage et dépression réalisant une espèce de dégonflement de la membrane souple. Ce type de moule étend donc le champ des possibilités d'électro-façonnage de pièces creuses non réalisables sur moule métallique intérieur (type mandrin).

20 Une application particulière est la fabrication de verre plat ou creux ainsi que de vitrocéramique riche en phase vitreuse. Dans la fabrication du verre à partir des matières premières de base à savoir verre de récupération, sable, feldspaths, calcaires, dolomie, etc... en partant d'une suspension aqueuse, on ne pourrait pas incorporer

52.

directement à cette suspension les sels solubles de sodium (carbonate, sulfate, nitrate). Ces sels provoqueraient en effet la floculation de cette suspension.

5           La technique faisant l'objet de la présente invention, basée sur l'utilisation des membranes échangeuses d'ions, peut amener le sodium nécessaire à la fabrication du verre. On peut en effet, à travers l'électrode de travail constituée d'une mem-  
10 brane échangeuse d'ions sodium amener, dans la couche de produit cru qui formera ultérieurement la feuille de verre, le sodium nécessaire à la fabrication d'un silicate fusible. Les conditions de l'électrolyse doivent dès lors être réglées pour réaliser l'enrichissement désiré en cations fondants, le  
15 meilleur rendement de l'électrolyse, en quantité de matière déposée par Faraday, n'étant plus dans ce cas le but principal à atteindre. Pour la fabrication du verre creux, on peut d'abord envisager l'utilisation de verre de récupération (par exemple  
20 de bouteilles) et refabriquer directement des bouteilles sans refusion préalable dans un bassin de verre classique. Dans ce cas, on utilise le procédé pour former avec le verre récupéré et broyé très  
25 finement, une ébauche devant subir ultérieurement un frittage suivi d'une refusion. L'avantage est

53.

qu'il s'agit de ne refondre strictement que le verre nécessaire à la fabrication de la nouvelle bouteille à partir d'une ébauche ayant une forme très proche de la forme définitive. La fusion doit être effectuée dans un moule où il s'agit de réaliser à la fois la fusion et de donner la forme définitive de l'objet en verre. Des moules métalliques en métal réfractaire ou en acier ayant subi un traitement de surface adéquat chauffés éventuellement par induction peuvent être utilisés. Une pression intérieure d'air ainsi qu'une rotation du moule pour maintenir le verre fondu en place par centrifugation doivent assurer le moulage définitif de la bouteille ou de tout autre forme de verres creux.

En se référant à la figure 10, on décrit le schéma de principe d'une nouvelle conception de fabrication du verre plat qui concerne toutefois exclusivement la fabrication de la bande de pâte crue de matières vitrifiables destinée à l'alimentation d'une chaîne comprenant ensuite un séchoir 150 sur bande chauffée, un four de préchauffage 151 à rouleaux réfractaires, un four avec sole constituée d'un bain d'étain fondu 152, suivi d'un four d'affinage et d'étirage sur un autre bain d'étain fondu 153. Cette dernière opération est celle qui est effectuée actuellement classiquement dans l'industrie du ver-



54.

re plat selon la technique dite du "float glass" mise au point en 1960 par Pilkington en Grande-Bretagne.

Selon la présente invention, on supprime les  
5 fours classiques de fusion du verre ainsi que leur alimentation en composition vitrifiable, on leur substitue un ensemble d'électrolyseurs du type à électrodes cylindriques 154 munies de membranes échangeuses d'ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  permettant  
10 la fabrication continue d'un ruban de pâte à verre multicouche. Les cuves d'électrolyse contiennent les suspensions de matières premières telles que sable, feldspaths, argiles, calcaires, dolomies, groi-  
sil de granulométrie fine. Les éléments fondants  
15 et stabilisants (alcalins, alcalino-terreux, zinc) et certains ions chromogènes ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , etc...) sont introduits dans les solutions contenues à l'intérieur des cylindres munis des électrodes constituées des membranes sélec-  
20 tives d'échange. Chaque cylindre peut fabriquer un ruban de matière crue de 3 à 6 mm d'épaisseur. Le système à plusieurs cylindres est nécessaire pour l'alimentation en divers ions d'une part et pour l'obtention d'une meilleure répartition de ces  
25 éléments dans le ruban multicouche nécessaire à la fabrication de la feuille de verre. L'épaisseur

55.

de la bande de matières crues peut varier de 10 à 30 mm; la feuille de verre obtenue, à la fin de la chaîne de fabrication peut présenter des épaisseurs de 2 à 10 mm.

5            Dans la partie séchoir 150, en 156 il y a l'introduction d'air sec et en 155 le départ d'air humide. Dans la partie préchauffée 151 on réalise en 157 un vide partiel pour éliminer au maximum les gaz formés dans le lit de matière vitrifiable lors  
10 de ce préchauffage jusqu'à environ 700°C. La fusion réalisée en 152 sur bain d'étain fondu porte la matière en mouvement sur le bain jusqu'à 1300°C dans une atmosphère réductrice formée d'azote et d'ammoniac craqué (entrée en 159 et sortie en 158  
15 de cette atmosphère). L'affinage et l'étirage en 153 sur un autre bain d'étain amène la bande de verre de 1300°C à la température de solidification aux environs de 800°C, l'atmosphère surmontant le verre dans cette dernière partie de la chaîne de fabrica-  
20 tion de la feuille de verre est également réductrice (entrée en 161 et sortie en 160).

          La vitesse de fabrication du ruban de pâte à verre dépendra du diamètre des cylindres et de leur vitesse de rotation. Une vitesse de l'ordre  
25 de 20 mètres à l'heure, au niveau de la fabrication du ruban multicouche cru est aisément réalisable

56.

avec des cylindres d'un mètre de diamètre et compte tenu des vitesses moyennes d'électro-dépôt. On peut mettre plusieurs batteries de cylindres en parallèle afin de réaliser dès la fusion une feuille  
5 de verre pouvant atteindre de 2 à 3 mètres de largeur. La largeur des cylindres eux-mêmes peut varier de 30 à 70 centimètres. Il est évident que la technique de fabrication de verre plant décrite ci-dessus peut être appliquée d'abord pour la récupé-  
10 ration de groisil (déchets de verre) après broyage fin. Dans ces conditions la quantité d'ions à fournir par les membranes sera celle strictement nécessaire à l'électro-floculation du ruban de pâte crue, de consistance convenable et d'humidité minima pour  
15 la refusion du verre de récupération en une nouvelle feuille de verre. Les opérations ultérieures d'affinage seront naturellement relativement facilitées dans ces cas.

A titre d'exemple de composition de suspensions de matières premières pour la fabrication d'une feuille de verre, on peut prévoir :  
pour une récupération et refusion d'un verre préformé :

25	grosil (granulométrie de 10 à 100 $\mu$ :	95 %
	argile (bentonite) :	4,5%
	aluminate de sodium ( $\text{NaAlO}_2$ ) :	0,5%

57.

silicate de sodium : 3 %.

carbonate de sodium : 1 %.

pH : 8 à 9

pour la fabrication d'une feuille de verre sodo-cal-

5 cique : type verre à vitres :

groisil (granulométrie 10 à 100 $\mu$ ) : 60 %

sable (granulométrie < 50 $\mu$ ) : 28 %

argile (bentonite) 4,5 %

CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> : 3 %

10 feldspaths : 3 %

aluminate et silicate de sodium : 1,5 %

carbonate de sodium : 1 %.

pH : 8 à 9.

Ces compositions en matières sèches sont mi-  
 15 ses en suspension de façon réaliser des barbotines  
 à 25 ou 30 % d'eau. Le sodium, le potassium, le  
 lithium, le calcium et le magnésium supplémentaire,  
 le zinc sont incorporés par l'intermédiaire des mem-  
 branes échangeuses d'ions à raison, au total d'en-  
 20 viron un quart à un tiers du sable ajouté.

Il reste possible, après la formation des  
 rubans de matières crues, d'enrichir encore, si né-  
 cessaire, en sels alcalins, alcalino-terreux et  
 zinc solubles en pulvérisant, avant collage, les  
 25 couches de solutions concentrées de ces éléments.

Parmi les avantages de ce type de fabrica-

58.

tion de feuille de verre on peut citer :

1. on élimine le four classique de verrerie dont le rendement thermique est extrêmement bas,
- 5 2. préparation immédiate d'une quantité de pâte crue tout juste nécessaire à la fabrication ultérieure de la feuille de verre,
3. rendement thermique amélioré, fusion et  
10 affinage accélérés car il ne faut chauffer, fondre et affiner qu'une épaisseur très faible de mélange vitrifiable,
4. on diminue considérablement le dégagement gazeux (surtout  $\text{CO}_2$ ) du procédé classique entraîné par le carbonate de sodium  
15 qui est introduit, jusqu'en proportion d'environ 20 % dans le mélange initial des fours de verrerie actuels,
5. on bénéficie d'une accélération des ré-  
20 actions de fusion par le mélange intime des matières premières telle qu'elle se réalise par la mise en suspension dans un solvant des matières de granulométrie fine alors que le procédé classique réalise  
25 beaucoup plus difficilement l'homogénéité de la composition puisqu'il pro-

59.

cède en général par un mélange de poudre à sec.

- 5 6. il est extrêmement commode d'introduire et de changer les additifs chromogènes ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SeO}_4^{=}$ , etc...) soit par l'intermédiaire des électrodes à membranes d'échange ionique sélectives, soit en introduisant l'élément chromogène sous forme d'oxyde dans les suspensions
- 10 d'une ou plusieurs cuves d'électrolyse. Cette modification rapide de coloration ou le passage d'une composition de verre coloré à un verre blanc est extrêmement difficile à réaliser avec un four de verrerie classique,
- 15 7. la source de sodium, élément fondant principal, peut être directement le chlorure de sodium; en utilisant la technique proposée, le fabricant de verre réalisera
- 20 donc simultanément par l'électrolyse, une séparation chlore-sodium et assurera l'utilisation immédiate de ce sodium pour fabriquer le verre. Tout en récupérant le chlore dégagé, il n'aura donc pas be-
- 25 soin de synthétiser la soude caustique ni après, le carbonate de soude, pour la

60.

préparation du verre.

Toutefois, la présente invention n'est pas  
limitée à ce qui est décrit ci-dessus, et en parti-  
culier aux exemples donnés, et l'on ne sortirait  
5 pas de son cadre en y apportant des modifications.

## Revendications de brevet

1. Procédé électrochimique de mise en forme d'objets ainsi que de matériaux semi-finis susceptibles d'utilisa-  
5 tion ultérieure permettant à la fois le coulage, le moulage, le profilage, l'usinage et le traitement de surface à partir de matières premières sous forme de suspensions chargées et donnant lieu à des électro-dépôts conducteurs par réaction d'électrode rigoureusement contrô-  
10 lée, caractérisé en ce que l'on place les suspensions dans un solvant ionisant en vue d'obtenir des milieux très bons conducteurs de l'électricité et l'on ajoute des additifs en vue du conditionnement des charges, des propriétés rhéologiques, des réactions d'électrodes et l'on utilise des  
15 moules métalliques ou au moins métallisés en surface, moules intérieurs ou extérieurs mais qui laissent au moins une des deux faces de l'objet à réaliser toujours libre et l'on réalise le profilage et le traitement de surface des objets dont une des deux faces est accessible pour un moule de géométrie donnée, au moyen d'une partie ou de l'ensemble des  
20 paramètres suivants, par la programmation du mouvement du moule au travers du champ électrique, par la distribution des lignes de courant dans la cuve, par la puissance et la nature de l'alimentation électrique, en superposant plusieurs  
25 circuits électriques, en disposant une ou plusieurs caches et broches isolantes à la surface du moule, les suspensions utilisées étant des oxydes tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , etc... et/ou des silicates naturels et artificiels par exemple : argiles, feldspaths, schistes, porphyre, verres silicatés, stéatite, etc... et/ou  
30 des ferrites, titanates de baryum, manganites, apatite, hydroxyapatite, etc... et/ou des carbures, silico-carbures,



- nitruure de silicium, oxynitruure de silicium, etc...  
et/ou des phosphates de calcium et/ou du carbone,  
graphite, silicium, germanium, etc... et/ou de l'aluminium, magnésium, zinc, tungstène, molybdène, etc.,  
5 les solvants utilisés étant des produits tels que eau, méthanol, éthylène glycol, glycérine, acétonitrile, diméthylformamide, propanol, etc..., les additifs minéraux et organiques ajoutés étant du type pour le conditionnement du Ph et des charges des suspensions ; le silicate  
10 de sodium, carbonate de sodium, phosphates de sodium et sodocalcique, chlorure d'ammonium, chlorure d'amine, hydroxyde de tétra-alkyl-ammonium; pour celui des tensioactifs : le carboxyméthylcellulose, polyacrylate de sodium, tannate, albumine, saponine, gelatine, caséine,  
15 etc... et pour le conditionnement des réactions d'électrodes des dépolarisants anodiques, cathodiques et mixtes tels que par exemple le sulfite de sodium, le nitrite de sodium, l'hyposulfite d'ammonium, le formaldéhyde, l'hydroquinone, le pyrogallol, le sulfate de zinc, etc...
- 20
2. Procédé électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise des moules métalliques : métaux purs, alliages, métaux avec dépôts galvaniques, et par exemple : zinc, alliage zinc-antimoine, magnésium-aluminium  
25 cadmium, étain, cuivre, laiton, nickel, acier ordinaire, aciers spéciaux, aciers galvanisés, aciers nicklés, aciers cuivrés, aluminium zingué, etc...; des moules en graphite des moules non-métalliques dans la masse, mais métallisés en surface, et par exemple, polymères métallisés avec de la  
30 laque d'argent et zingage ultérieur, plâtre avec surface conductrice par métallisation, et également des moules sacrificiels en matériau combustible, éliminable lors de la cuisson métallisé en surface, et que l'on utilise des moules pleins



ou creux, en une ou plusieurs pièces et connectés électriquement, ces moules étant du type sacrificiel ou non-sacrificiel, c'est-à-dire abandonnés dans l'objet et en un matériaux combustible susceptible d'être éliminé à la

5 cuisson de l'objet, et que l'on fait subir aux moules un prétraitement du type graissage, graphitage, etc... anodisation, décapage acide ou basique, attaque avec réactifs en vue d'empêcher et/ou renforcer l'adhérence des dépôts et pièces aux moules ou encore un prétraitement

10 en vue d'apporter un dépôt sacrificiel, un revêtement, un agent de durcissement, une gravure et/ou un relief.

3. Procédé électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on prévoit la

15 rotation des moules dans le bain de suspensoides et/ou l'agitation contrôlée de ce bain avec des moules non tournant de manière à obtenir et assurer la finition de la face de la pièce coulée opposée à celle située du côté du moule métallique.

20

4. Procédé électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on calcule par ordinateur la forme extérieure des pièces électro-façonnées sur les moules intérieurs, la forme optimale des moules, pour

25 des pièces données, la forme et l'emplacement des contre-électrodes, la programmation du mouvement des moules vis-à-vis du champ électrique et du niveau du bain ainsi que la programmation du régime d'électrolyse en intensité et en mode d'alimentation électrique.

30

5. Procédé électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise, pour la contre-électrode, un ma-

tériau métallique tel que zinc, acier inoxydable, plomb, alliage zinc-antimoine, aluminium, laiton, acier galvanisé, ou encore graphite dont on détermine le profil en fonction de la distribution du courant désiré sur les moules.

5

6. Procédé électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on assure le démoulage des pièces soit spontanément par retrait ou séchage lorsque les moules métalliques ou métallisés sont extérieurs, soit par  
10 chauffage interne des moules lorsqu'ils sont intérieurs aux pièces.

7. Procédé électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on prévoit un préséchage des  
15 pièces juste avant le démoulage des moules intérieurs creux et ensuite un séchage complet accéléré pouvant s'effectuer pratiquement directement aux environs de 110°C.

20 8. Procédé électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que partant des mêmes matières premières, on change la densité, la texture, la structure des dépôts formant les pièces en changeant la nature du métal ou la métallisation des moules, en réglant  
25 les conditions d'électrolyse et/ou en additionnant une très faible quantité, inférieure à 0,1 %, de substances agissant sur les surtensions d'électrodes, c'est-à-dire des dépolarisants et des éléments avec effet électro-capillaire.

30

9. Procédé électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on assure l'alimentation élec-

trique, en courant continu, le dépôt pouvant s'effectuer aussi bien à l'anode qu'à la cathode par conditionnement préalable des charges des suspensoïdes, ou en tension continue interrompue ou périodiquement inversée, ou en  
5 tension continue impulsionnelle, ou en tension continue avec superposition de tension alternative de fréquence et d'amplitude réglable, ou en tension alternative sinusoïdale de fréquence et d'amplitude variable et que l'on applique aux moules un régime de polarisation parfait-  
10 tement contrôlé au moyen de dispositifs potentiostatiques, potentiodynamiques en régimes continus et mixtes, du type DC + AC, et/ou générateurs AC de fréquence réglable.

10 Procédé électrochimique selon la revendication 1,  
15 caractérisé en ce que pour la fabrication en continu d'un ruban de pâte multicouche céramisable, vitrifiable, frittable ou polymérisable, on réalise une mise en série de plusieurs unités cylindre-cuve de travail chacune de ces unités produisant en continu par électrolyse un tapis de  
20 matières crues de 3 à 20 mm d'épaisseur, le cylindre tournant à vitesse réglable à demi immergé dans la cuve alimentée en continu par la suspension.

11. Procédé électrochimique selon la revendication 10,  
25 caractérisé en ce que l'on réalise l'électrode de travail pour la production en continu d'un ruban de pâte par électrolyse, sous la forme d'un ruban métallique mince et flexible tendu et mû par des rouleaux tournants réalisant une surface plane de travail constamment en mouve-  
30 ment de manière à permettre également la fabrication d'un ruban multicouche, par la mise en série de plusieurs unités électrode de travail-cuve d'électrolyse.

12. Procédé électrochimique selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on dispose sur un cylindre tournant, semi-immergé dans une suspension de matières à déposer, de multiples moules métalliques de manière  
5 à pouvoir fabriquer en série des objets en céramique, vitro-céramique, terre-cuite, grès à faible relief et sans tensions internes tels que tuiles, assiettes, plats, coupes, couvercles, etc...

10 13. Procédé électrochimique selon la revendication 2, caractérisé en ce que pour fabriquer des objets en céramique de forme complexe tels que cafetières, thé-  
ières, sucriers, vases, pièces sanitaires, etc... on utilise l'électrolyse en deux parties dans des demi-moules métal-  
15 liques disposés horizontalement de façon à obtenir le bord qui servira ultérieurement de jointure des deux parties d'une façon absolument plane et régulière de manière à permettre l'utilisation de contre-électrodes avec dégagement gazeux disposées judicieusement sur une ou plusieurs  
20 parties de façon à régulariser le coulage de la pièce en épaisseur; la suspension pouvant être versée dans le semi-moule rendu étanche par des bouchons isolants amovibles ou bien le coulage pouvant s'effectuer dans une cuve de travail dont le niveau constant règle le niveau à l'intérieur  
25 des demi-moules par l'effet des vases communicants.

14. Procédé électrochimique selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, caractérisé en ce que l'on effectue l'électrodéposition de matière en suspension sur des sur-  
30 faces d'électrodes constituées par des membranes sélectives échangeuses d'ions polarisées, de nature organique ou minérale, de manière que la surface de travail consti-

- 7 -

tuée par la membrane échangeuse d'ions (cations ou anions) génère par l'électrolyse un débit d'ions réglé par la densité de courant et réalisant l'électrofloculation des matières en suspension en même temps que la migration des particules chargées.

15. Procédé électrochimique selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on utilise des électrodes à membranes échangeuses d'ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SeO}_4^-$ , etc... pour permettre la fabrication de verres silicatés ou autres par l'électrolyse dans des suspensions aqueuses ou non aqueuses contenant du groisil (déchets de verre préformé), sable, feldspaths, argile, calcaire, dolomie, aluminate et silicate de sodium; la fusion et l'affinage ultérieur des masses vitrifiables fabriquées par électrodéposition sur membranes échangeuses de cations,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Zn}^{++}$ , par exemple, s'effectuent avec un dégagement beaucoup moins important de gaz  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  vis-à-vis du procédé classique de fabrication du verre dans un four ordinaire de verrerie, les éléments fondants principaux étant apportés, non pas sous forme de carbonate mais sous forme de cations de manière à pouvoir appliquer ce procédé à la fabrication de verre creux et de verre plat.

16. Procédé électrochimique selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'utilisé pour l'alimentation d'une unité de production de verre plat selon la technique dite "Float Glass", on remplace le four classique qui se trouve en tête d'une telle unité par un ensemble séchoir, préchauffeur, four à fusion sur bain d'étain opérant sur

le ruban de matière vitrifiable crue délivré par un ensemble d'unités de production cylindre-cuve délivrant en continu un ruban multicouche contenant tous les éléments d'une composition vitrifiable, les cylindres étant  
5 équipés de membranes échangeuses d'ions polarisées introduisant les cations fondants, stabilisants et éventuellement colorants.

17. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon  
10 l'une quelconque des revendications 1 à 16 et comme décrit et représenté au dessin annexé.

18. Produits obtenus par la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 et au  
15 moyen du dispositif selon la revendication 17.

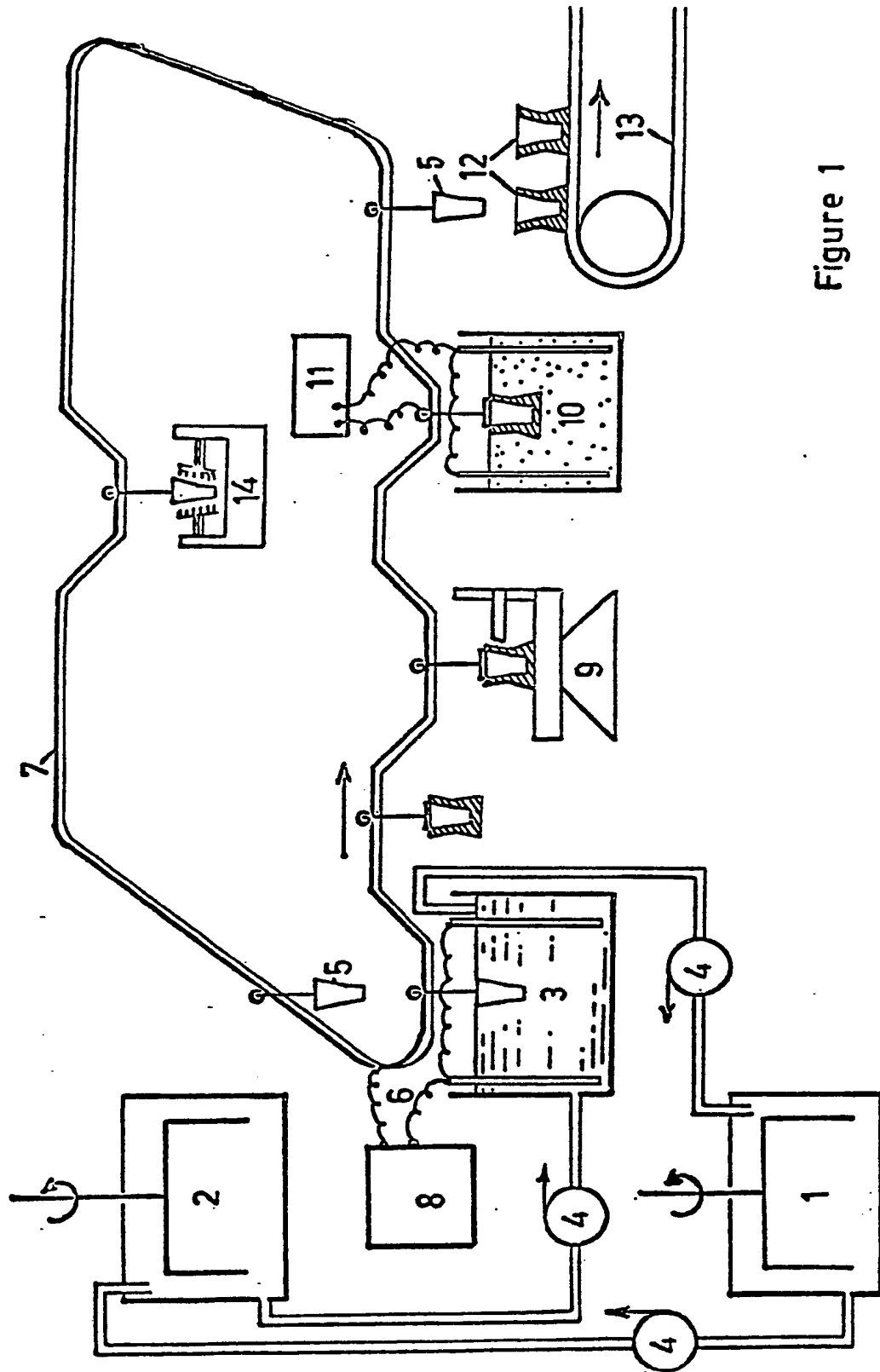


Figure 1



Figure 2

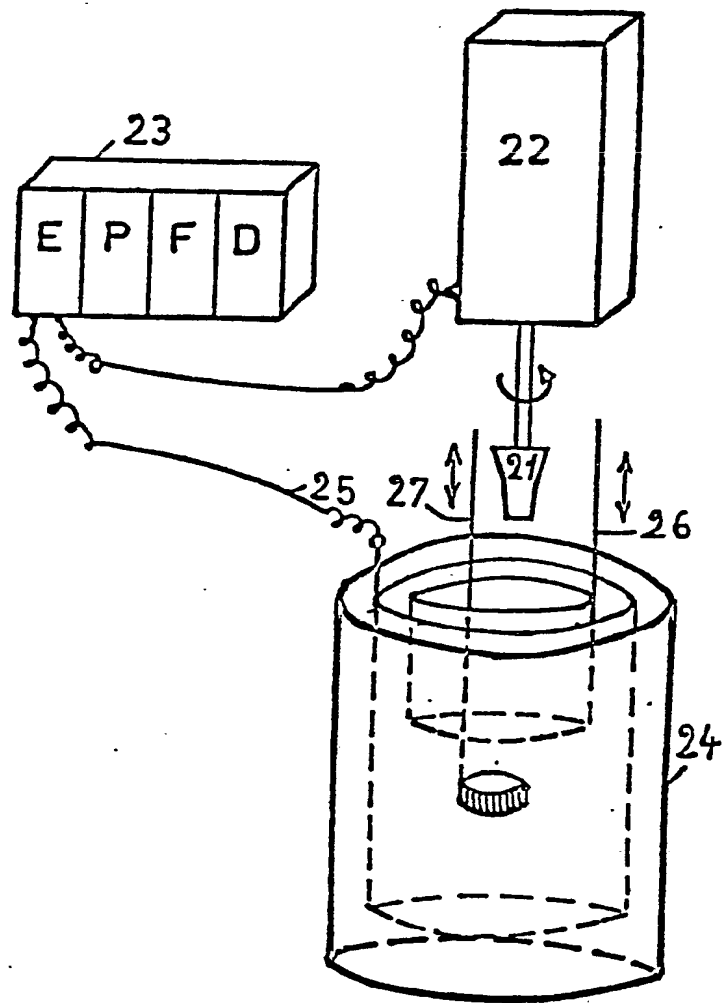
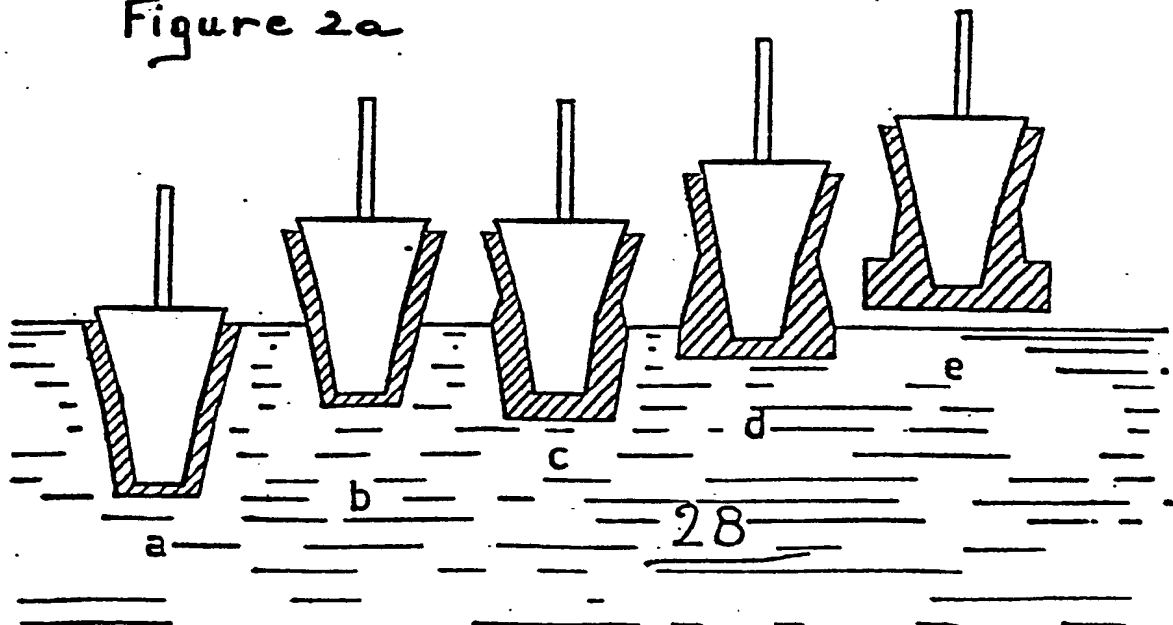


Figure 2a



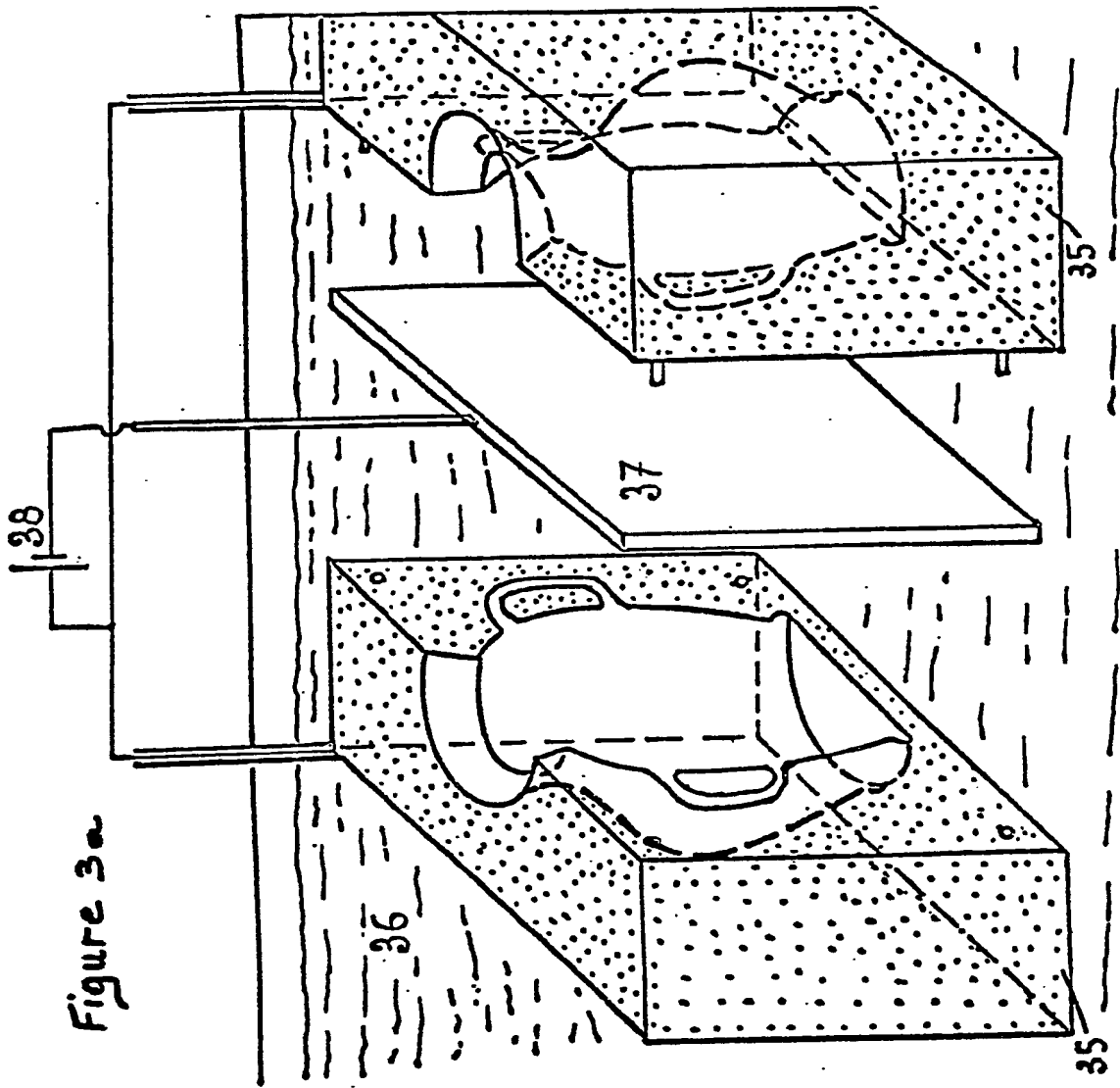


Figure 3a

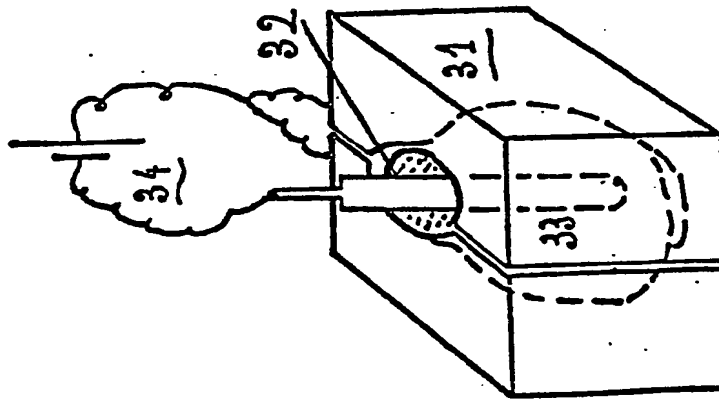


Figure 3

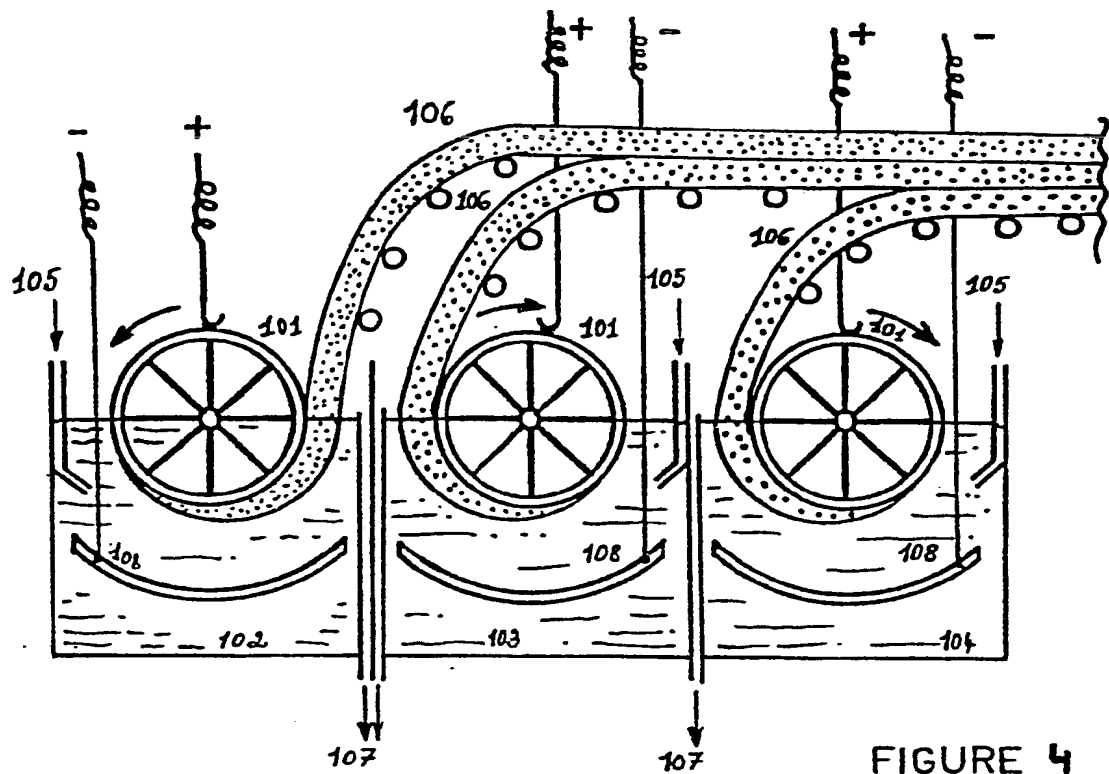


FIGURE 4

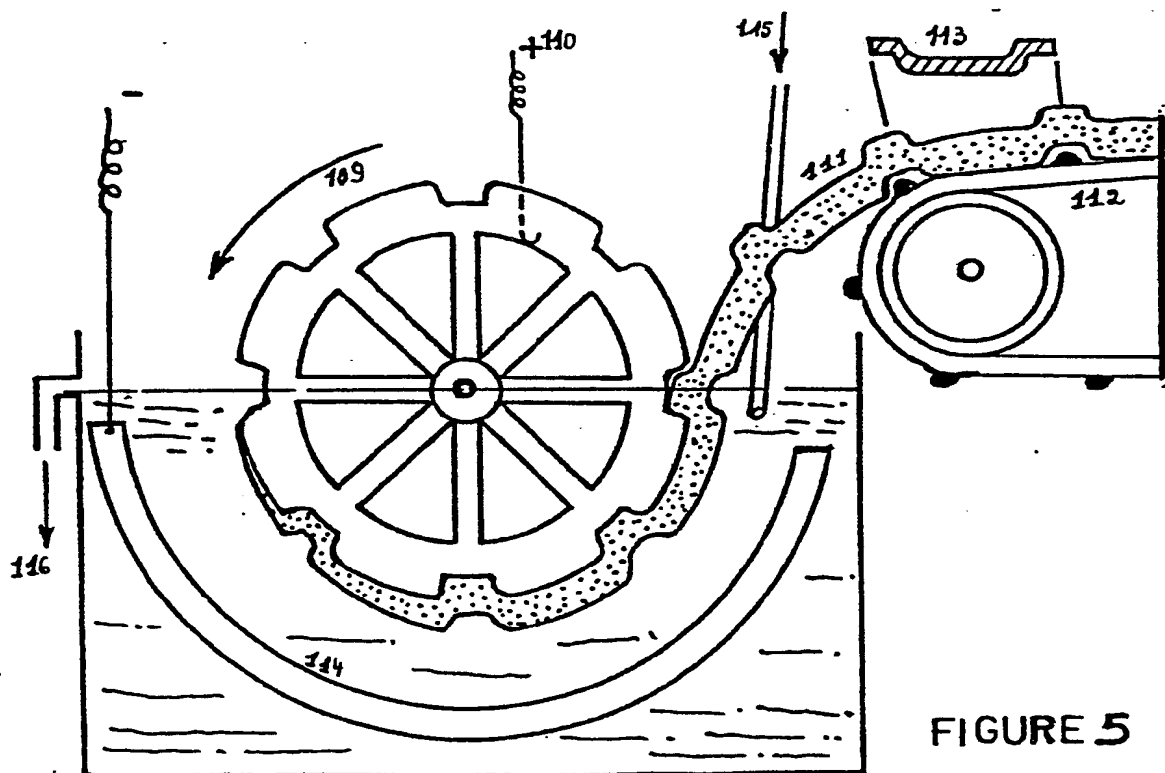


FIGURE 5

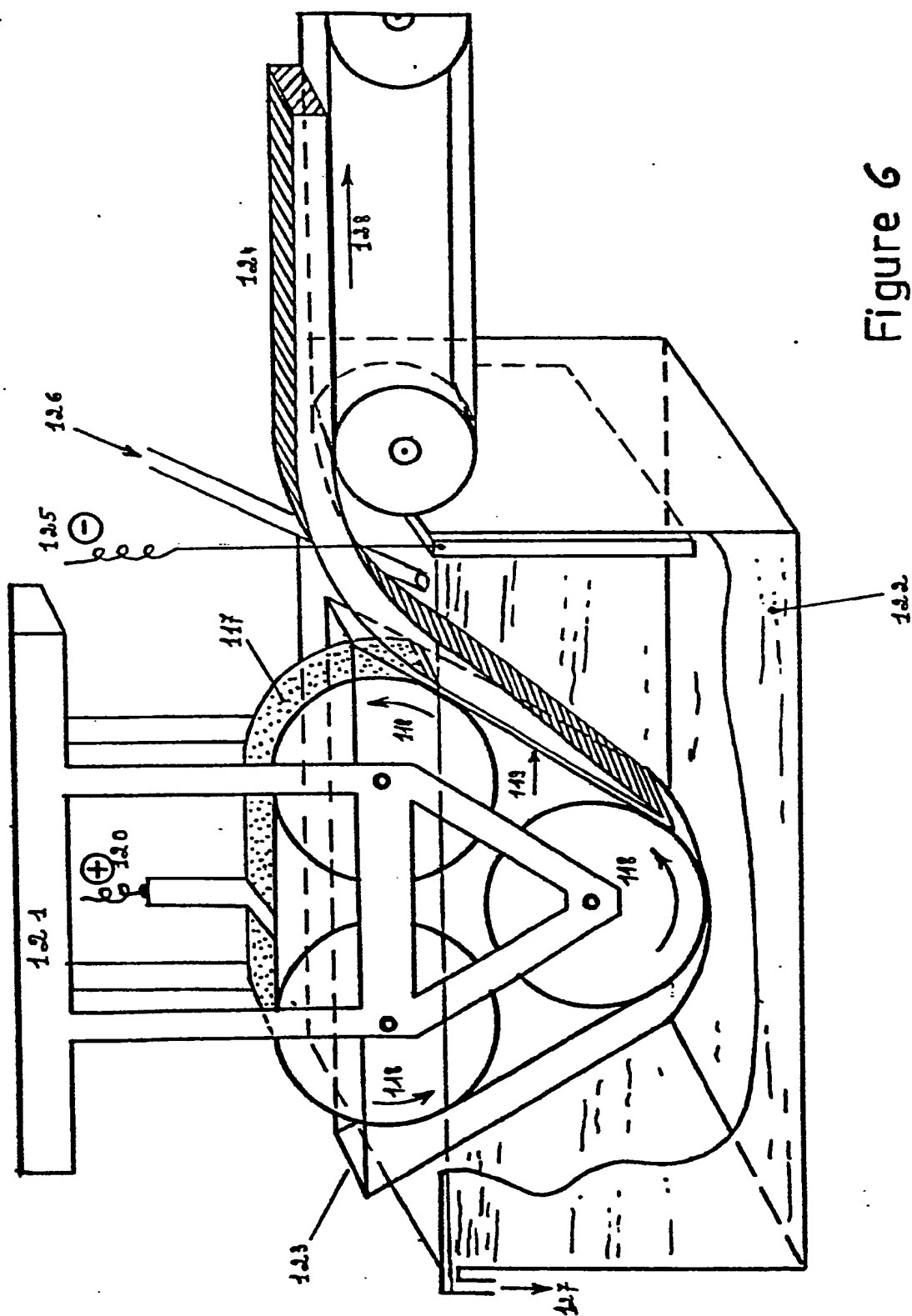


Figure 6

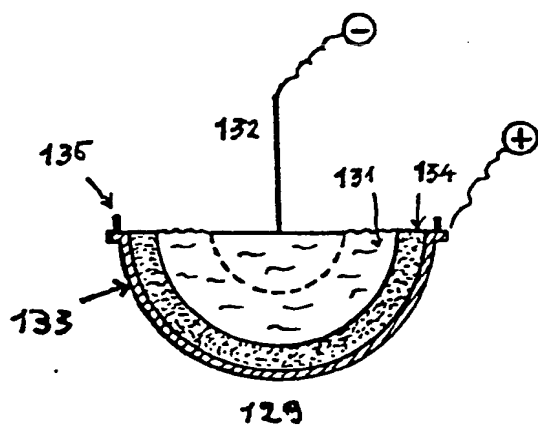


Figure 7

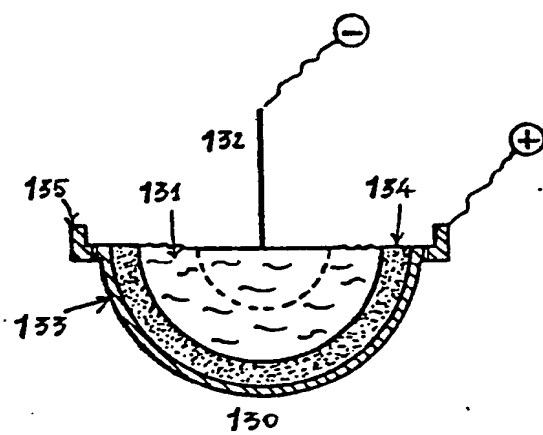


Figure 7a

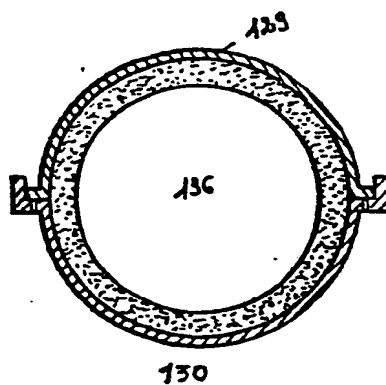


Figure 7b



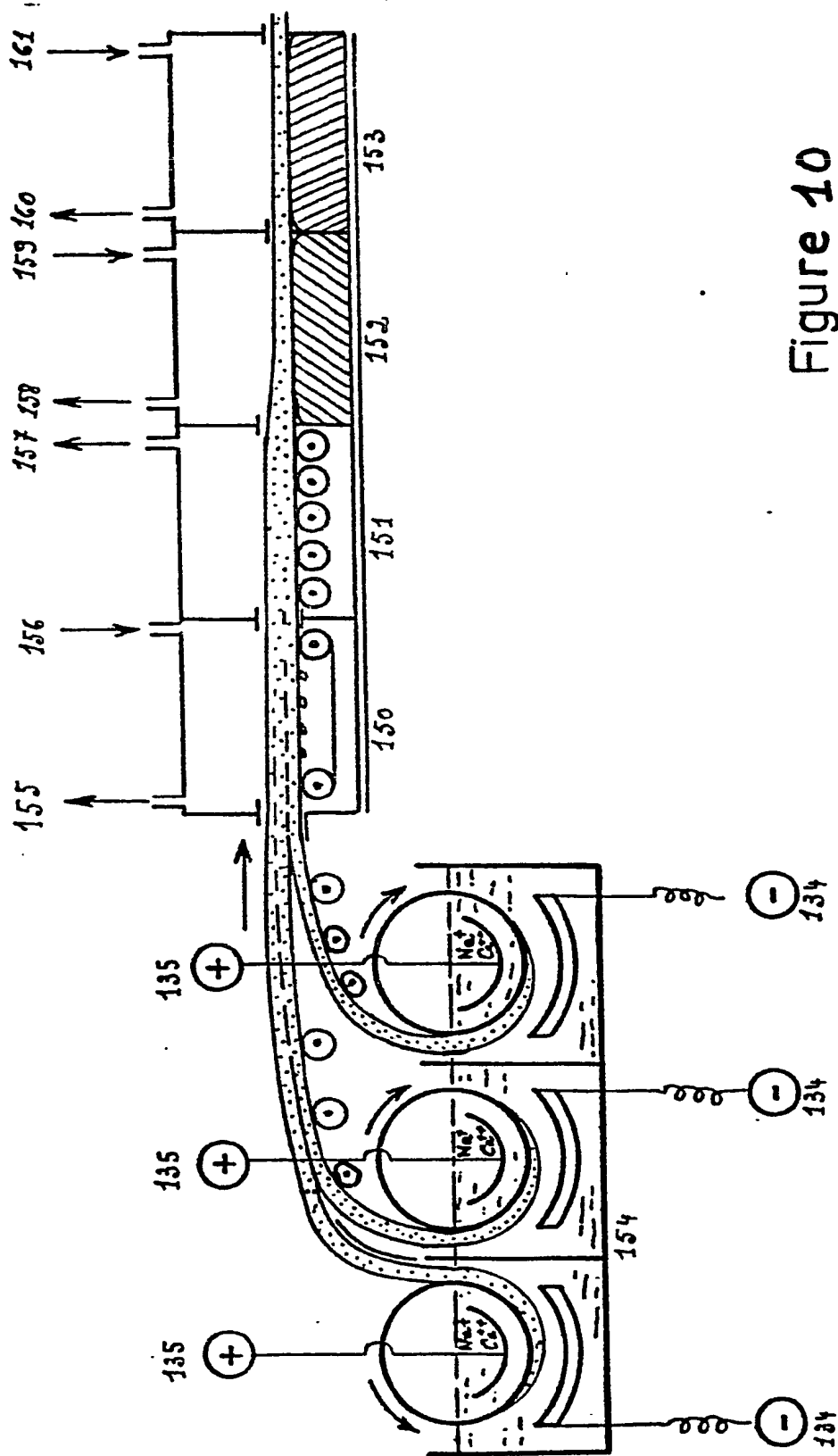


Figure 10




Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0022113

Numéro de la demande

EP 80 87 0001

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	<p><u>FR - A - 1 495 954 (TURNER BROTHERS ASBESTOS CO.)</u></p> <p>* Page 7, colonne de droite, 1er paragraphe; page 4, colonne de gauche avant dernier paragraphe *</p> <p>--</p> <p><u>FR - A - 1 418 131 (DARJAVNO)</u></p> <p>* Totalité du brevet *</p> <p>--</p> <p><u>FR - A - 2 217 072 (LAZAR)</u></p> <p>* Revendications 6,7,8 *</p> <p>----</p>	<p>1-6, 9,10, 14</p> <p>1,4,6, 9,12</p> <p>1,4,9</p>	<p>C 25 D 1/14</p> <p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)</p> <p>C 25 D 1/14</p> <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons</p> <p>&amp;: membre de la même famille, document correspondant</p>
<p> Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
La Haye	25-07-1980	NGUYEN THE NGHIEP	



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**